



HAL
open science

Etude du passage micro-macro pour le transport par diffusion en milieu poreux. Application aux expériences de RMN-GCP

Stéphane Rodts

► **To cite this version:**

Stéphane Rodts. Etude du passage micro-macro pour le transport par diffusion en milieu poreux. Application aux expériences de RMN-GCP. Matériaux. Ecole des Ponts ParisTech, 2001. Français. NNT: . tel-00005684

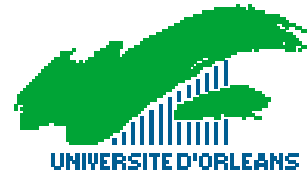
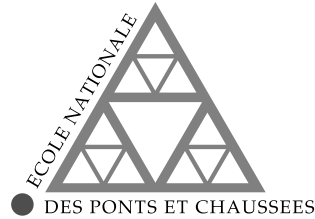
HAL Id: tel-00005684

<https://pastel.hal.science/tel-00005684>

Submitted on 5 Apr 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



T H È S E

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE
DES PONTS ET CHAUSSÉES**

Discipline : Structures et Matériaux

présentée et soutenue publiquement par

Stéphane RODTS

le 25 octobre 2001

**Étude du passage micro-macro pour le transport par diffusion en milieu poreux
Application aux expériences de RMN-GCP**

JURY

M. L. DORMIEUX	Professeur	Président	ENPC Champs sur Marne
Mme H. ZANNI	Professeur	Rapporteur	PMMH - ESPCI Paris
M. J-P. HULIN	Directeur de Recherche	Rapporteur	FAST Orsay
M. R. KIMMICH	Professeur	Examinateur	Universität Ulm (Allemagne)
M. P.E. LEVITZ	Directeur de Recherche	Directeur de thèse	CRMD Orléans

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE
DES PONTS ET CHAUSSÉES

Discipline : Structures et Matériaux

présentée et soutenue publiquement par

Stéphane RODTS

le 25 octobre 2001

**Étude du passage micro-macro pour le transport par diffusion en milieu poreux
Application aux expériences de RMN-GCP**

JURY

M. L. DORMIEUX	Professeur	Président	ENPC Champs sur Marne
Mme H. ZANNI	Professeur	Rapporteur	PMMH - ESPCI Paris
M. J-P. HULIN	Directeur de Recherche	Rapporteur	FAST Orsay
M. R. KIMMICH	Professeur	Examineur	Universität Ulm (Allemagne)
M. P.E. LEVITZ	Directeur de Recherche	Directeur de thèse	CRMD Orléans

Cette thèse est le fruit d'un hasard : celui d'une visite improvisée au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, un après midi de mai 1997, au cours de laquelle Philippe Coussot, François Chevoir et Claire Weil me firent la proposition de partir me former en RMN afin de revenir plus tard rejoindre leur unité. Tous trois sont à l'origine de cette aventure, et je ne l'oublierai pas. Je remercie également Monsieur Henri Van Damme qui en acceptant peu après de m'accueillir comme étudiant au Centre de Recherches sur la Matière Divisée qu'il dirigeait, a permis à cette thèse de se concrétiser.

Durant ces 4 années, j'ai eu la chance de travailler sous la direction de Monsieur Pierre Levitz. Je le remercie pour la grande liberté de choix qu'il m'a laissée, et pour m'avoir toujours encouragé dans mes initiatives. J'estime avoir énormément appris à son contact, et son excellence et sa rigueur scientifique resteront pour moi des modèles. Être thésard auprès de lui n'a pas toujours été des plus faciles, mais je sais avec le recul que son école était certainement la meilleure pour m'avoir inculqué l'autonomie, la persévérance et la capacité à me remettre en question. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers ceux qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail. Monsieur Luc Dormieux, qui a bien voulu présider le jury de soutenance, Madame Hélène Zanni et Monsieur Jean Pierre Hulin qui ont accepté de rapporter cette thèse, et enfin et surtout Monsieur Rainer Kimmich pour avoir examiné mon manuscrit en dépit des barrières de la langue et pour l'excellent accueil qu'il m'a fait lors de ma visite dans son laboratoire.

Une thèse ne se fait jamais seul, et je remercie tous ceux qui m'auront épaulé dans cette entreprise. Tout d'abord Patrice Porion et 'AMP' Faugère, pour m'avoir mis le pied à l'étrier en RMN et m'avoir fait profiter de toute leur expérience dans le domaine. Les pauses thé de fin d'après midi en leur compagnie me manqueront beaucoup. Pierre Florian, Franck Fayon et Monsieur Dominique Massiot, du CRMHT, qui m'auront fait comprendre ce qui ne marchait pas dans mes expériences, et grâce à qui ces satanées mesures de gradient de champ pulsé auront finalement pu être menées à bien. Mon ancien professeur de l'ENPC, Monsieur Mickael Balabane, pour avoir accepté après tant d'années de me recevoir et me donner un avis critique sur mon travail numérique. Axelle Arrault et Frédérique Touzeau, mes deux adsoennes préférées, et Ahmad Alfarra pour m'avoir fait réviser ma chimie, tache Ô combien difficile ! Nathalie Sommier pour m'avoir pistonné pour venir faire chez elle mes granulo-laser. Isabelle Cousin pour les essais de MEB à l'INRA. Jean Paul Salvétat pour les heures passées à aller récupérer les stylos tombés dans la console de RPE. Christophe Fontugne pour son aide sur la

bino, Christelle Serre pour ses si belles images d'AFM, et Faïza Bergaya et Muzahim Al-Muhktar pour leurs cours de rattrapage sur les argiles. Messieurs Claude Gauthier et Philippe Vié du LMSGC pour leurs carottes de verre fritté. Je remercie également Sophie Godedroy et Monsieur Dominique Petit de l'école Polytechnique pour les fructueux échanges d'informations et discussions que nous avons pu avoir lors de nos multiples rencontres.

J'ai ici une pensée toute particulière pour Roger Peilleron. Mécanicien du laboratoire, c'est lui qui a façonné tous les dispositifs expérimentaux de cette thèse. J'adorais aller discuter usinage avec lui, l'écouter parler de la vie ou tout simplement le regarder travailler. Sa disparition a été pour moi un grand choc. Salut l'artiste !

Je remercie plus généralement tous les autres membres du CRMD à qui je dois d'avoir passé 4 très agréables années à Orléans. Franck et Ahmed, qui eurent tour à tour à me subir comme compagnon de bureau. Freddy, Roland, Laurent, Joël, Sébastien et plus anciennement Alain, Éric, Betty et Ahmed, mes voisins 'du bout du couloir'. Yann, Marie Christine et Annie pour leur gentillesse permanente et leur art de mettre à la portée du simple thésard que j'étais la science du passage de bons de commande et des démarches administratives. Merci aussi aux fêtards, aux musiciens du labo, aux compagnons de beuverie (pas de nom, ils se reconnaîtront !), et à tous les autres que je n'ai pas cités.

Avant de finir, une pensée pour mes deux frères Vincent et François, mes parents, mes grands parents et mes amis qui ont parfois (souvent ?) eu à supporter ma mauvaise humeur et mes moments de déprime, et qui par leur soutien et leurs encouragements ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je réserve enfin la meilleure place à Kasia qui n'a connu de ce travail que les derniers moments, et qui n'a cessé de me soutenir alors même que je passais plus de temps avec mon manuscrit qu'avec elle. Merci de ne pas m'en avoir tenu rigueur et d'être restée à mes côtés.

Avertissement

Erreurs de transcription du document lors de sa mise au format *pdf*

Lors de la transcription en *pdf*, certaines erreurs de typographie ont affecté le document. Elles concernent :

- les équations, et certains symboles mathématiques :
 - les lettres initialement chapeautées de ‘tildes’ (c’est à dire, le symbole \sim), qui désignent souvent dans le texte les transformées de Fourier, se retrouvent ici barrées d’un *f* italique.
 - La simple apostrophe (symbole ’), se retrouve transformée en ©.
- les images : les trames initiales de la quasi-totalité des motifs ont été remplacées par des niveaux de gris plus ou moins heureux, qui peuvent parfois gêner la lisibilité de certains schémas

SOMMAIRE

Introduction

Chapitre I

Texture des milieux poreux
Couplages géométrie-transport

Chapitre II

Analyse temporelle du propagateur de diffusion I :
Définition d'un outil d'étude du passage micro-macro

Chapitre III

Analyse temporelle du propagateur de diffusion II :
Étude de milieux désordonnés par RMN-GCP

Chapitre IV

Le passage micro-macro vu
à travers le coefficient de diffusion $D(q)$

Chapitre V

Effet de creux géométrique : prospection expérimentale

Conclusion

INTRODUCTION

Milieux poreux et transport

Les milieux poreux sont omniprésents dans notre quotidien. Les matériaux de construction tels que le bois, la pierre et le ciment, les milieux naturels que sont les sols agricoles et forestiers, les catalyseurs de l'industrie chimique, les filtres de purification d'eau courante, les tissus vivants, l'éponge de l'évier et le 'CalgonTM' de la machine à laver sont autant de systèmes physiques qui possèdent en leur sein tout un réseau de cavités de diverses tailles et propriétés.

Dans le contexte industriel, cette porosité est souvent un atout que l'on cherche à mettre à profit. Ces matériaux, qui possèdent une grande surface interne, sont en particulier très prisés en catalyse hétérogène car ils permettent, en apportant un grand nombre de sites actifs dans un très faible volume, d'optimiser l'efficacité de certains process de synthèse. En filtration, de même que pour le 'Calgon', c'est leur capacité à emprisonner des espèces chimiques indésirables qui est exploitée. Dans les terrains cultivés, c'est enfin la porosité du sol qui autorise des échanges gazeux avec l'atmosphère, et qui permet à la terre de 'respirer'.

Mais la porosité peut également parfois se révéler une faiblesse. Talon d'Achille de certains matériaux, elle permet en effet à toutes sortes d'agents agressifs d'y pénétrer et d'en altérer et/ou modifier à coeur la structure. A grande échelle, c'est l'exemple des grottes creusées dans les massifs calcaires par les eaux de pluies. A une toute autre échelle, c'est celui des ions chlorures qui, drainés par l'humidité à travers les bétons armés de certains bâtiments, atteignent les ferrailles, les corrodent et les font tant gonfler qu'ils en viennent à éclater progressivement le matériau cimentaire avoisinant.

Qu'il s'agisse d'optimiser un dispositif industriel ou de protéger des constructions, la compréhension des phénomènes de transport de matière à travers la porosité de ces milieux présente un intérêt économique considérable. Le travail de Darcy (1856) sur les écoulements d'eau dans les sols montre combien la question est ancienne. Mais les progrès dans le domaine, étalés sur plus d'un siècle, ont été lents, et cette problématique reste encore aujourd'hui un domaine de recherche extrêmement riche et actif.

Différents processus physiques permettent à des espèces chimiques de progresser à l'intérieur d'un milieu poreux. Les deux principaux sont certainement la convection, induite par des différences de pression entre différents points du matériau, et la diffusion, pur fruit de l'agitation thermique moléculaire. La convection prend très souvent place dans des systèmes très perméables, c'est à dire, pour lesquels les pores sont larges et la porosité 'bien connectée'. Ce mode de transport devient en revanche quasiment inopérant lorsque les pores se rétrécissent, à cause des effets de viscosité. Dans les pores typiquement de l'ordre du micron ou moins, c'est alors le transport par diffusion qui prend le relais, et qui se révèle encore apte à faire se déplacer des espèces chimiques de manière efficace dans le matériau. C'est exclusivement à ce deuxième mode de transport, critique à petite échelle, que nous nous sommes intéressés dans ce travail de thèse.

Problématiques de la thèse

La question qui guidera une grande partie de ce travail est celle de la description du transport par diffusion à des échelles de longueur proches de la taille des pores. La problématique sous-jacente est double :

- Quelques lois physiques élémentaires suffisent généralement à décrire le transport par diffusion de manière excellente à l'échelle des pores. Il est cependant souvent nécessaire pour la résolution de nombres de problèmes pratiques de savoir décrire ce transport directement à l'échelle macroscopique du matériau. Malgré l'aspect a priori complexe et désordonné de la microgéométrie de la majorité des systèmes poreux, il est en fait observé que ce transport à l'échelle macroscopique peut se laisser décrire par des lois relativement simples. Ces lois, d'abord mises en évidence de manière empirique, ont pu être justifiées sur des bases théoriques au cours de la deuxième moitié du 20^{ème} siècle, grâce au développement des théories d'**homogénéisation**.

Ces théories consistent en fait souvent, connaissant les équations microscopiques du transport, à prédire quelle sera la forme mathématique de ces équations à l'échelle macroscopique, dans la limite des très grandes échelles de longueur. Cette opération de **changement d'échelle** (dite encore opération de passage **micro-macro**) présente néanmoins l'inconvénient vis à vis de la compréhension physique des phénomènes d'escamoter toutes les échelles intermédiaires. *Nous souhaitons en premier lieu pouvoir disposer d'outils pour étudier la diffusion à ces échelles, dans le but d'essayer à terme d'identifier par quels phénomènes physiques, et se produisant à quelles échelles de longueur, les processus de diffusion microscopiques donnent naissance aux lois macroscopiques.*

- Il s'est développé ces 20 dernières années une école d'étude du transport par diffusion en milieu poreux autour d'une technique de **RMN**, dite de '**gradient de champ pulsé**', qui permet de sonder le transport de molécules browniennes à des échelles de l'ordre de 10 à 100 μ m, via la mesure de leurs probabilités de déplacement pendant un intervalle de temps donné. Il a été observé que les probabilités de déplacement en question se montrent très fortement perturbées lorsque la taille des pores tombe dans les échelles de longueur sondées par l'expérience. L'idée centrale de cette communauté, déjà latente dans les années 70 (Tanner, 1977), puis consolidée par les publications consécutives de Callaghan et al. (1991) et Mitra et al. (1992), est qu'une étude fine des probabilités de déplacement ainsi mesurées devrait permettre d'obtenir une information sur divers aspects de la géométrie du réseau poreux, et donc, à terme, d'avoir un moyen évolué de caractériser de tels systèmes.

Un gros effort de développement d'outils théoriques d'exploitation des données de cette expérience a ainsi été fourni tout au long des années 90. Néanmoins, le travail n'est pas terminé, et seule une faible partie des données dispose actuellement d'un cadre systématique d'interprétation. *Nous espérons, en abordant la diffusion à ces échelles avec un esprit très lié à celui du passage micro-macro, avoir un angle d'approche du problème alternatif à ceux jusqu'ici utilisés dans le domaine de la RMN, qui nous permette éventuellement de rechercher une voie pour compléter la gamme de ces outils d'interprétation.*

Le travail présenté ici, en dépit de fortes composantes expérimentales, poursuit ainsi essentiellement une démarche théorique : celle de construire des outils d'étude de la diffusion à l'échelle des pores, et de voir comment ceux-ci peuvent d'une part renseigner sur la physique du passage micro-macro, et d'autre part contribuer à la compréhension des données générées par les expériences de RMN. Afin de ne pas aborder tous les problèmes de front, nous nous sommes limités au cas très académique de la diffusion dans des matériaux saturés par un fluide, ne possédant essentiellement que des pores d'une seule taille, et d'une taille suffisamment large pour que le fluide confiné s'y comporte localement comme un fluide libre. Nous nous intéressons soit au transport d'espèces dissoutes dans ce fluide, soit aux déplacements par mouvement Browniens des molécules du fluide lui-même. Nous négligeons systématiquement les effets d'adsorption de sorte à pouvoir nous concentrer exclusivement sur le problème du couplage direct d'origine stérique entre géométrie des pores et propriétés de transport du système.

Organisation du document

Le manuscrit est constitué de 5 chapitres, qui possèdent chacun leur(s) propre(s) annexe(s), et d'une annexe supplémentaire 'transversale', relative à l'étude mathématique et numérique d'une loi de diffusion macroscopique, dite de 'Coats et Smith', qui sera récurrente au cours de ce travail. Les annexes contiennent essentiellement deux types d'information :

- soit des compléments bibliographiques sur certains aspects scientifiques abordés, mais qui ne sont pas essentiels pour la compréhension globale du document
- soit des parties très techniques de notre travail : écriture de codes de calculs, mise au point d'expériences, et démonstration de théorèmes mathématiques. *Dans les sous titres des annexes, ce deuxième type d'informations, qui font intégralement partie du travail présenté ici, figureront en gras afin de pouvoir aisément être repérées.*

Le premier chapitre, après avoir introduit quelques notions essentielles sur les milieux poreux, s'attache à présenter tour à tour chacune des deux approches 'passage micro-macro' et 'RMN' du transport par diffusion. Nous livrons déjà dans ce chapitre et ses annexes quelques résultats et réflexions personnelles qui viendront compléter les données bibliographiques.

Le second chapitre, centré sur un travail de calcul numérique de modes propres de diffusion en milieu périodique, décrit les raisonnements qui nous ont permis de construire un outil de description du transport par diffusion valable à toutes échelles de longueur.

Dans le troisième chapitre, nous réalisons des expériences de RMN en milieu poreux, et nous leur appliquons les approches développées au chapitre II. Nous mettons en évidence à cette occasion des possibilités nouvelles pour l'interprétation des données expérimentales.

Le quatrième chapitre mène un travail de réflexion sur l'interprétation du comportement de l'outil de description du chapitre II au moment du changement d'échelle. Nous montrons, par le biais de l'étude de quelques systèmes poreux simples, que notre approche semble pouvoir mettre en évidence, avec un caractère assez systématique, une hiérarchie de phénomènes élémentaires lors du passage micro-macro.

Le cinquième chapitre, enfin, plus prospectif, rapporte les premières étapes d'un travail de développement d'expérience de diffusion macroscopique de traceur, destiné à approfondir l'étude d'un des phénomènes mis en évidence (que nous avons appelé 'effet de creux'). Le travail de conception du dispositif expérimental et quelques résultats préliminaires d'expériences y sont présentés.

CHAPITRE I

Texture des milieux poreux
Couplages géométrie-transport

Ce premier chapitre essentiellement bibliographique a pour but de poser la problématique du transport par diffusion en milieu poreux. Il apparaîtra très vite que ce phénomène est directement sensible à divers aspects de la géométrie des pores.

Dans un premier temps, nous introduisons quelques notions générales sur la caractérisation géométrique des systèmes poreux. Certaines nous seront directement utiles dans la suite du manuscrit. D'autres (les distributions de cordes), bien que moins directement connectées à la suite du travail, ont fait l'objet pendant cette thèse d'une étude approfondie qu'il nous a semblé opportun de mentionner ici.

Puis, nous nous focalisons sur la diffusion de matière en régime moléculaire dans un milieu poreux saturé par un fluide. Nous distinguerons deux phénomènes : l'autodiffusion, à savoir le mouvement Brownien des molécules du fluide à l'équilibre thermodynamique, et le transport par diffusion, associé à un véritable flux d'espèces dissoutes dans le fluide dans les situations hors d'équilibre. Deux écoles d'approche du problème sont évoquées :

- une école plutôt 'mécanicienne', qui suppose qu'il existe une échelle de longueur, grande devant la taille des pores, à partir de laquelle le milieu peut être vu comme homogène, et qui vise à décrire le transport par diffusion au delà de cette échelle. Nous montrons à cette occasion -il s'agit là d'un des résultats de ce travail de thèse- qu'un grand nombre de modèles théoriques de transport rencontrés dans la littérature peuvent, ramenés dans un contexte lié à la diffusion, être unifiés dans le cadre d'un même modèle.

- une école 'physicienne', qui s'est beaucoup développée ces 10 dernières années autour du problème de l'interprétation d'expériences RMN de mesure d'autodiffusion dans les fluides confinés, et plutôt concernée par le couplage géométrie-transport à l'échelle des pores.

1. Réseau de pores, désordre et homogénéité

1.1 Qu'est ce qu'un pore ?

Les milieux 'à cavités' tels que le bois, le ciment, les zéolites, les sols, les roches, s'annoncent a priori d'une grande complexité à décrire dans toute leur généralité, ne serait-ce qu'à cause de leur composition chimique. Toutefois, lorsqu'ils sont considérés en tant que matériaux poreux, l'intérêt porté à leur endroit se limite souvent dans un premier temps à la connaissance de la géométrie de leur pores. La manière conventionnelle de représenter ces matériaux consiste alors à découper l'espace V qu'ils occupent en 2 parties ou 'phases' : l'espace solide V_S , dit encore 'matrice' du matériau, et l'espace poral V_P .

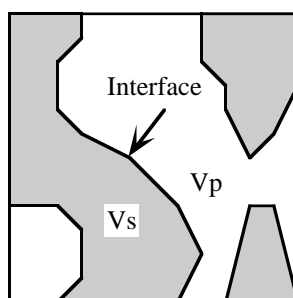


Figure I-1 : Représentation classique d'un milieu poreux : les pores sont en blanc, et la matrice solide en grisé

Un milieu poreux se voit ainsi entièrement défini par la fonction caractéristique de ses pores (Guéguen et Palciauskas, 1992, Adler, 1992):

$$X_P(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \vec{r} \in V_P \\ 0 & \text{si } \vec{r} \in V_S \end{cases} \quad (\text{I-1})$$

La réalisation d'un tel découpage demande cependant au préalable d'être capable de distinguer ce qui est un pore de ce qui n'en est pas. A l'échelle atomique, en particulier, la matière est fondamentalement discontinue, et la définition de la limite entre matière et vide devient floue.

Dans les pores nanométriques d'un verre de Vycor, Pellenq et al. (2001) ont répondu à ce problème en utilisant comme interface solide-pore une isopotentielle de l'énergie d'interaction entre une molécule gazeuse et le matériau. Cette définition tend naturellement à tracer une frontière entre les zones de forte et faible densité atomique.

A l'inverse, les batteries rechargeables au Lithium qui alimentent aujourd'hui nombre d'appareils électriques utilisent comme principe de fonctionnement la possibilité pour des atomes de Lithium de diffuser librement entre les plans cristallins d'électrodes en carbone. Cet exemple montre que dans certains cas, même l'espace entre les atomes d'un cristal de graphite doit être considéré comme partie intégrante de la porosité.

L'intérêt porté à un matériau poreux tient souvent au fait que l'on peut faire rentrer des choses à l'intérieur. Nous retiendrons la proposition de Lu et Torquato (1992) qui, considérant le cas de sondes sphériques, suggèrent de définir la porosité comme l'ensemble des lieux accessibles aux centres de gravité des sondes étudiées. Cette définition du réseau poreux est fonction de la sonde utilisée, et d'une manière plus générale, de l'utilisation qui en est faite. Levitz (1997) remarque en outre que l'espace accessible ne dépend pas uniquement de la taille des sondes, mais également de leur forme. Ces effets sont à la base du fonctionnement des tamis moléculaires, matériaux dont les pores sont suffisamment petits -quelques Angströms- pour interdire leur accès à certaines espèces chimiques. Ils sont abondamment utilisés industriellement pour séparer des espèces.

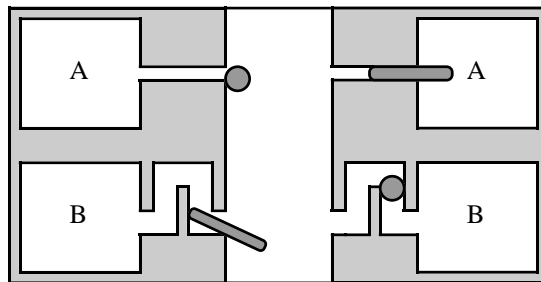


Figure I-2 : Dans cette géométrie bidimensionnelle, les particules allongées provenant du canal central sont suffisamment fines pour rentrer dans les cavités notées A, mais trop longues pour emprunter le couloir tortueux qui mène aux cavités B. Les particules rondes, à l'inverse ont exclusivement accès aux cavités B.

1.2 Volume élémentaire représentatif

Mis à part le cas particulier des matériaux cristallins comme les zéolites, les matériaux poreux sont toujours trop complexes pour être connus en tout point. Pour les étudier, on se restreint en général à des paramètres macroscopiques obtenus par moyennage de grandeurs locales. Un point essentiel de telles définitions est le choix du volume de moyennage. Lorsqu'on moyenne une grandeur géométrique A sur des volumes V_m de plus en plus grands, on obtient dans les cas favorables une variation de la moyenne avec la taille du volume d'intégration du type suivant :

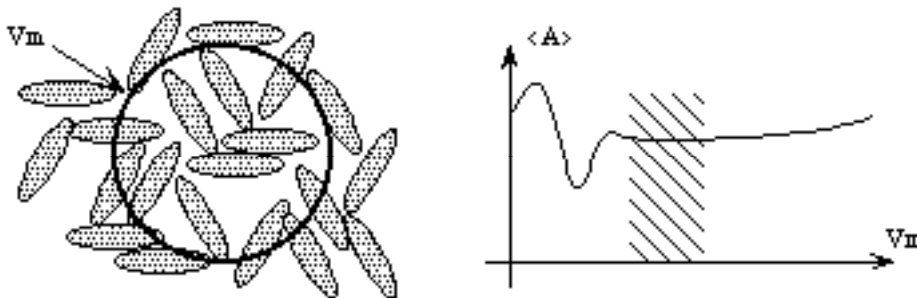


Figure I-3 : Évolution de la moyenne d'une grandeur locale A avec le volume de moyennage

Tant que le volume choisi garde une taille proche de l'échelle des pores, il n'y a pas de moyennage à proprement parler : la valeur moyenne de A est mal définie et fluctue énormément. À partir d'une certaine taille, le volume est suffisamment grand pour ne plus être sensible à la géométrie des pores. La moyenne s'effectue alors dans de bonnes conditions, à savoir que $\langle A \rangle$ devient insensible à la taille de V_m . Si V_m vient encore à grandir, des dérivées de $\langle A \rangle$ peuvent être observées qui correspondent à des inhomogénéités du matériau à des échelles très supérieures à la taille des pores.

C'est ainsi que se définissent naturellement dans un matériau poreux 2 échelles de longueur :

- l'**échelle microscopique**, dite encore échelle locale, qui est l'échelle de longueur à laquelle peuvent être observés les détails de la structure du réseau poreux.

- l'**échelle macroscopique**, à laquelle le matériau peut être regardé comme un continuum sur lequel on ne travaille qu'à l'aide de moyennes locales de grandeurs microscopiques. Le volume utilisé alors pour définir ces moyennes est dénommé volume élémentaire représentatif (VER) : c'est le volume de moyennage minimum à utiliser pour capturer l'ensemble de l'information statistique sur la microstructure du matériau poreux. Sa taille est traditionnellement estimée à une dizaine de tailles de pores.

Si l représente une longueur caractéristique de la microgéométrie des pores, et L une longueur caractéristique d'un problème à résoudre à l'échelle macroscopique, la hiérarchie suivante est imposée :

$$l \ll \text{diamètre du VER} \ll L \quad (\text{I-2})$$

Cette hiérarchie, encore appelée principe de "séparation des échelles", est un point délicat que nous aurons l'occasion de rediscuter par la suite.

1.3 Matériaux hiérarchiques et fractals

La définition du VER reste parfois un casse tête, tant pour des matériaux naturels tels que les sols et les roches, que pour des matériaux synthétiques comme les gels ou les polymères. Ceux ci présentent en effet sur plusieurs échelles de longueur toute une hiérarchie de détails et d'inhomogénéités qui méritent d'être pris en compte pour la description de leur structure. L'échelle de longueur à laquelle se situe le VER peut se révéler alors être supérieure à l'échelle à laquelle on souhaite travailler.

Pour certains matériaux tels que les pâtes de ciment (Maggion, 1992), les mousses de ciment (Karam et Tonyan, 1993), les sols (voir la revue de Van Damme, 1995), ou des gels (Chachaty et al., 1991), certains auteurs semblent avoir observé sur plusieurs échelles de longueur des propriétés d'autosimilarité, à savoir que ces systèmes présentent les mêmes structures internes quelque soit l'échelle de longueur à laquelle on les étudie.

La géométrie fractale (Mandelbrot, 1982) se révèle alors séduisante pour décrire de tels objets. Une notion essentielle y est celle de dimension. Il en existe plusieurs définitions (Frisch, 1993) mais celle qui est en général retenue pour son intérêt pratique est celle de Hausdorff. Elle considère le nombre minimum $N(r)$ de sphères de rayon r nécessaires pour recouvrir totalement une portion donnée de l'objet étudié. Pour un objet autosimilaire, $N(r)$ suit -à quelques fluctuations près- une loi de puissance :

$$N(r) \propto r^{-d_H} \quad (\text{I-3})$$

d_H est la 'dimension de Hausdorff' de l'objet. Non nécessairement entière, elle est toujours comprise entre 0 et 3. D'une manière imagée, multiplier les dimensions de l'objet par 2 revient à multiplier la "quantité de cet objet" par 2^{d_H} . La transposition de cette définition en analyse d'image, qui utilise souvent des pavés rectangulaires pour effectuer le recouvrement donne à cette dimension le nom de "dimension de boîte" (voir par exemple Maggion, 1992).

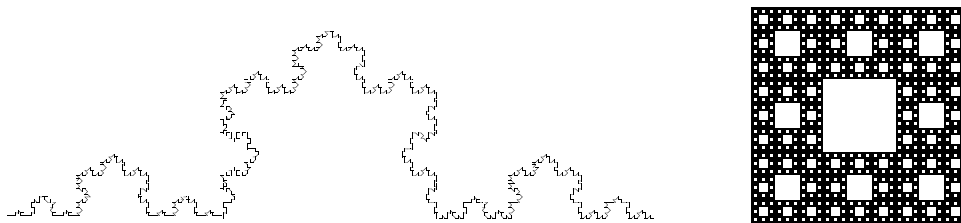


Figure I-4 : Exemples d'objets mathématiques fractals. A gauche, la courbe de Koch, de dimension de Hausdorff 1.262. A droite, le tapis de Sierpinski de dimension 1.893.

Dans le cas d'un matériau poreux, la 'fractalité' observée concerne soit la phase solide (fractal de masse), soit la phase poreuse (fractal de pore), soit l'interface (fractal de surface). Dans un milieu fractal, une quantité physique moyennée sur un volume dépend en général de la taille de ce volume selon une loi de puissance (avec un exposant qui peut être complètement différent de d_H).

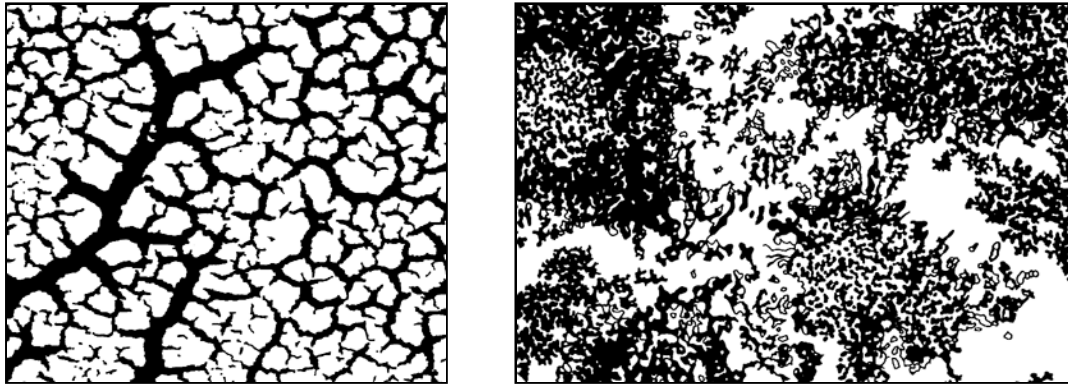


Figure I-5 : Exemples de structures poreuses exhibant des propriétés d'autosimilarité. A gauche : argile gonflante fissurée après séchage à l'air. L'argile est en blanc, les fissures en noir (côté de l'image : qq cm). A droite : pâte de C3S -constituant essentiel du ciment- après 22 jours de prise. La phase solide est en noir, et les pores en blanc (largeur de l'image : 7 μ m). D'après Maggion, (1992).

La notion d'autosimilarité a révolutionné certaines branches de la physique, en particulier celui des phénomènes critiques près des transitions de phase. Elle trouve cependant rapidement ses limites en ce qui concerne les milieux poreux. Tout d'abord, nul objet physique ne peut être fractal en deçà de l'échelle atomique. De plus, rares sont les matériaux pour lesquels un comportement d'autosimilarité est réellement observé sur au moins deux ordres de grandeurs. Enfin, toute loi d'échelle n'est pas preuve d'autosimilarité. Les polémiques sont encore nombreuses et vives vis à vis d'auteurs qui ont conclu trop vite à la fractalité de leurs systèmes en ayant vu dans un diagramme log-log une portion de droite avec une pente singulière (par exemple : Mitropoulos et al., 1995, critiqué par Pellenq et al., 2000, au sujet de l'analyse de données de diffraction de neutrons sur un verre de Vycor).

1.4 Homogénéité et isotropie

Kim et al (1987) ont fait remarquer que tout matériau poreux est fondamentalement inhomogène et anisotrope. Les inhomogénéités dont il est question sont simplement les pores et les parties solides du matériau. L'anisotropie, quant à elle, provient de l'interface, dont l'orientation en un point donné doit déjà être considérée localement comme une direction privilégiée de la structure.

Par abus de langage, un matériau poreux sera cependant considéré comme homogène si à l'échelle macroscopique les champs de ses caractéristiques géométriques moyennes sont homogènes. Un matériau homogène sera dit isotrope si en tout point de l'échelle macroscopique les caractéristiques géométriques moyennes sont des objets isotropes (en particulier, les grandeurs vectorielles doivent être nulles, et les grandeurs tensorielles d'ordre deux s'identifier à l'opérateur identité à une constante multiplicative près). Un matériau géométriquement isotrope aura naturellement des caractéristiques mécaniques et de transport isotropes.

La réciproque n'est cependant pas vraie, et Kim et al (1987) ont également montré qu'un réseau périodique bidimensionnel de carrés pleins, dont la porosité est pourtant la réunion de deux faisceaux de canaux rectilignes parfaitement orientés, pouvait néanmoins exhiber des propriétés isotropes en ce qui concerne le transport par diffusion. Certains matériaux peuvent donc être isotropes vis à vis de certaines de leur propriétés sans être eux même isotropes.

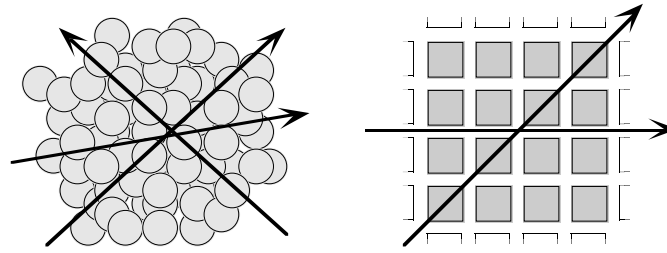


Figure I-6 : A gauche : un assemblage désordonné de sphères pleines. Les propriétés géométriques y sont les mêmes quelle que soit la direction considérée. A droite : réseau 2D de carrés pleins. Le transport par diffusion à travers cette structure anisotrope est aussi 'efficace' dans les directions 'horizontale' et 'diagonale' que dans toute autre direction.

2. Décrire la géométrie d'un milieu poreux

Décrire un réseau poreux peut se faire de manières très différentes. Si l'on se demande si tous les pores sont accessibles depuis la face extérieure du matériau ou au contraire, si certains pores forment des cavités isolées, si on cherche à connaître le nombre de chemins permettant de passer d'un point à un autre dans le matériau, on s'intéresse à la topologie du réseau. On peut également se demander si les pores sont ronds, aplatis, à surface lisse ou rugueuse : c'est alors la morphologie du réseau qui est concernée. On peut enfin vouloir estimer la 'taille' des pores, connaître leur volume, leur surface : il s'agit alors de mesurer des distances, des aires ou des volumes qui forment la métrique du matériau. **Topologie, morphologie et métrique** constituent ainsi les 3 caractères essentiels de la géométrie d'un réseau poreux. Il serait cependant maladroit de vouloir artificiellement les séparer. Vis à vis des phénomènes de transport, nous verrons que certaines propriétés des milieux poreux relèvent simultanément de 2, voire des 3 aspects à la fois.

Quantités de grandeurs peuvent être extraites pour caractériser un matériau poreux donné. Moins nombreuses cependant sont celles ayant une véritable signification géométrique. Coster et Chermant (1985) partagent les 'bons' paramètres en deux catégorie :

- les grandeurs purement **métriques** qui s'obtiennent via des mesures de longueurs, de volumes ou de surfaces. Bien que définies dans l'espace à 3 dimensions, elles peuvent souvent être obtenues par le biais d'observation de coupes bidimensionnelles ou de carottes unidimensionnelles du matériau.

- les grandeurs purement **topologiques** qui résultent d'un comptage d'éléments reconnaissables du réseau poreux. Elles sont purement tridimensionnelles et ne peuvent pas être mesurées dans un espace de dimension inférieur.

Dans cet optique, il n'existe pas d'information morphologique en tant que tel : celles-ci correspondent généralement à des informations évoluées de type métrique.

Tous les paramètres de description présentés dans la suite sont des moyennes de propriétés locales. Les définitions qui viennent ne trouvent donc leur pertinence que pour un échantillon de matériau poreux homogène au moins aussi grand que le VÉR. D'une manière générale, les paramètres scalaires que nous rencontrerons sont insensibles à l'orientation du matériau poreux, même lorsque celui-ci est anisotrope. A l'inverse, d'autres outils de description plus évolués qui viennent ensuite sont

susceptibles de jouer un rôle de révélateur de cette anisotropie, et demandent donc au préalable d'avoir orienté l'échantillon.

2.1 Grandeurs scalaires

2.1.1 La porosité

Cette grandeur métrique est la fraction volumique du matériau occupée par les pores. Elle s'écrit :

$$\phi = \frac{V_p}{V_p + V_s} = \langle X_p(\vec{r}) \rangle_{\vec{r} \in V} \quad (\text{I-4})$$

où les crochets désignent la valeur moyenne dans le volume total de l'échantillon considéré.

2.1.2 La surface spécifique

Notons S l'interface entre les domaines V_s et V_p . La surface spécifique est une grandeur métrique définie comme l'aire d'interface par unité de volume de matériau :

$$s = \frac{S}{V} = \langle |\vec{\nabla} X_p(\vec{r})| \rangle_{\vec{r} \in V} \quad (\text{I-5})$$

L'interface est en général le lieu où s'expriment les propriétés physico-chimiques du matériau (propriétés catalytiques, de mouillage, de relaxation en RMN ou en déclin de fluorescence, ...). La surface spécifique est donc une mesure de la quantité de 'sites actifs' accessibles à des molécules voyageant dans les pores.

2.1.3 courbure moyenne et courbure gaussienne

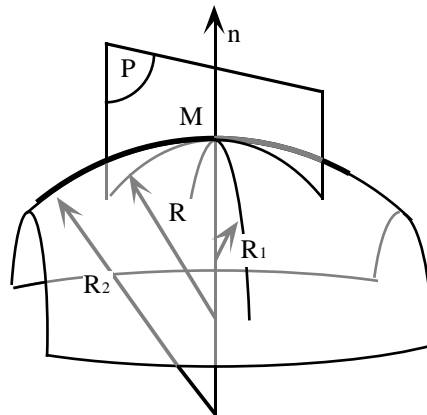


Figure I-7 : Les deux rayons de courbure principaux d'une surface. Le plan P tourne autour de la normale n au point M, et découpe sur la surface une courbe de rayon de courbure R.

Dans l'espace, la courbure d'une surface suffisamment régulière se définit par la donnée de ses deux rayons de courbures principaux. Ils correspondent au maximum $1/R_1$ et au minimum $1/R_2$ atteints par la courbure de la courbe d'intersection de cette

surface et d'un plan, lorsque ce plan tourne autour d'un axe normal à la surface au point considéré. L'interface d'un matériau poreux pouvant être aisément orientée (par exemple, des pores vers le solide), ces rayons de courbure peuvent être positifs ou négatifs, selon que la courbure soit dirigée vers les pores ou vers le solide.

• Courbure moyenne

La courbure moyenne en un point M de la surface est une grandeur métrique qui se définit à partir des deux rayons de courbure principaux selon :

$$K(M) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1(M)} + \frac{1}{R_2(M)} \right) \quad (\text{I-6})$$

La courbure moyenne de l'interface sur l'ensemble de l'échantillon s'en déduit selon :

$$\bar{K} = \frac{1}{S} \int_{M \in S} K(M) dS \quad (\text{I-7})$$

• Intégrale de courbure gaussienne

La courbure gaussienne d'une surface est l'inverse du produit de ses deux rayons de courbure principaux. Bien que définie comme une grandeur métrique, nous verrons au prochain paragraphe que son intégrale est une grandeur purement topologique qui caractérise la 'quantité de connexions' entre pores dans le matériau :

$$H = \int_{M \in S} \frac{1}{R_1(M)R_2(M)} dS \quad (\text{I-8})$$

• Rôle de la courbure dans un milieu poreux

La courbure est en général peu étudiée dans la littérature sur les milieux poreux. En fin de chapitre I, nous la verrons cependant intervenir dans quelques résultats relatifs au propagateur de diffusion. La courbure moyenne joue également un rôle essentiel dans des systèmes tels que les phases éponges dans les solutions de tensioactifs. Ces systèmes, qui peuvent d'une certaine manière être considérés comme des milieux poreux, consistent en une membrane (bicouche) tensioactive qui s'enroule dans l'espace en séparant ainsi dans la solution porteuse deux régions déconnectées. La courbure d'interface représente une énergie que ces systèmes cherchent à minimiser. Citons enfin des résultats récents de Pellenq et al., (2000, 2001) qui tendent à montrer que la courbure d'interface peut s'avérer un paramètre pertinent pour la compréhension des isothermes d'adsorption gazeuse de gaz de forte polarisabilité électrique.

Quant à la courbure gaussienne, qui ne peut se déterminer qu'en 3D du fait de son caractère topologique, la plupart des auteurs ayant déterminé des structures 3D de matériaux hétérogènes lui préfèrent en fait une étude plus générale et plus directe de la topologie du réseau, beaucoup plus riche d'information en même temps que plus facile à conduire.

2.2 Connectivité et propriétés de transport élémentaires

La connectivité est une des propriétés les plus importantes d'un système poreux que l'on souhaite envahir avec un fluide. C'est elle qui détermine si tout ou partie des pores est accessible à partir de la surface externe du matériau. C'est elle aussi qui détermine quels sont les 'chemins' de traversée du système lorsqu'on s'intéresse au transport. Plusieurs voies permettent de l'appréhender : une première, très académique, fortement inspirée de la théorie des graphes en mathématiques, et d'autres qui l'abordent dans un cadre de pensée plus "expérimental".

2.2.1 Squelette et connectivité du réseau poreux

En mathématiques, un graphe est un ensemble fini de points (sommets), reliés ou non par des liens (arrêtes). Des sous ensembles de liens peuvent former des boucles fermées, alors appelées cycles.

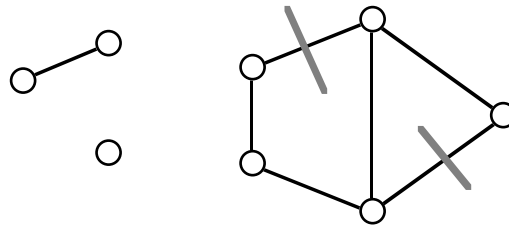


Figure I-8 : Exemple de graphe à 8 sommets et 7 arrêtes. Il possède 3 composantes connexes, et son nombre cyclomatique est 2. La relation d'Euler se vérifie : $3-2=8-7$

Outil topologique par excellence, le graphe est un moyen simple de représenter un réseau poreux lorsque l'on veut s'affranchir de toute notion de forme de pore. Il peut s'obtenir à partir de la connaissance du réseau poreux tridimensionnel par une opération de morphologie mathématique qui consiste à réduire progressivement l'espace poral à partir des surfaces en prenant soin de ne jamais en modifier la connectivité. D'une manière imagée, les pores 'maigrissent' jusqu'à être réduits à l'état de fils. Ces fils et leurs embranchements définissent les arrêtes et les sommets d'un graphe, dit "graphe de rétraction", qui constitue le "squelette" du réseau poreux. (Thovet et al, 1993).

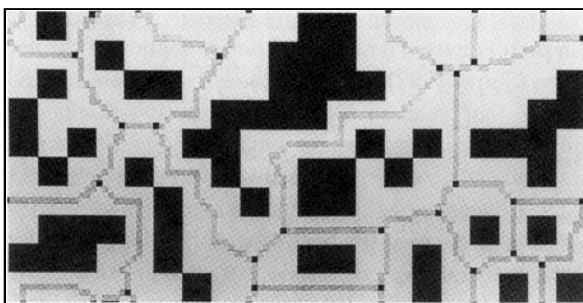


Figure I-9 : Réseau poreux modèle 2D et son squelette. La matrice solide est en noir, et les pores en blanc. D'après Adler (1992).

La topologie d'un poreux est caractérisée par les 3 nombres de Betti (Barrett et Yust, 1970, De Hoff et al, 1972) :

β_0 : Le nombre de composantes connexes de son squelette, c'est à dire, le nombre de 'morceaux' déconnectés entre eux dont le graphe est constitué. Si celui-ci est supérieur à 1, cela signifie qu'il existe des portions de réseau poreux qui ne seront pas accessibles depuis l'extérieur de l'échantillon.

β_1 : Le nombre cyclomatique du squelette, ou nombre de cycles indépendants. Il correspond au nombre de liens pouvant être coupés dans le graphe sans modifier le nombre de composantes connexes.

β_2 : Le nombre de surfaces internes dans le réseau poreux. Il est en fait égal au nombre de parties solides déconnectées qui composent le matériau, moins un. En général, un matériau poreux étant fait d'un seul bloc, ce nombre vaut 0.

Les nombres de Betti sont reliés au nombre s de sommets et au nombre a d'arêtes du squelette par la relation d'Euler-Poincaré :

$$N_3 = \beta_1 - \beta_0 = a - s \quad (\text{I-9})$$

La constante d'Euler-Poincaré N_3 ainsi définie est le seul paramètre topologique 3D qui possède la propriété d'additivité (Serra, 1982). Il est donc légitime de définir un nombre de connectivité par unité de volume de matériau N_3/V .

L'intégrale de courbure gaussienne de l'interface présentée précédemment est directement reliée au nombre de connectivité et aux nombres de Betti :

$$H = 4\pi(\beta_0 - \beta_1) = 4\pi N_3 \quad (\text{I-10})$$

Cette propriété est une conséquence directe du théorème de Gauss qui relie pour une surface fermée l'intégrale de courbure gaussienne au **genre** G de cette surface :

$$\int_{M \in S} \frac{1}{R_1(M)R_2(M)} dS = 4\pi(1 - G) \quad (\text{I-11})$$

Le genre G se définit comme le nombre de coupures pouvant être pratiquées dans cette surface sans créer un morceau de surface déconnecté (Barrett et Yust, 1970, De Hoff et al, 1972). Il est en fait facile de voir que G n'est autre que le nombre cyclomatique β_1 du graphe de rétraction de cette surface.

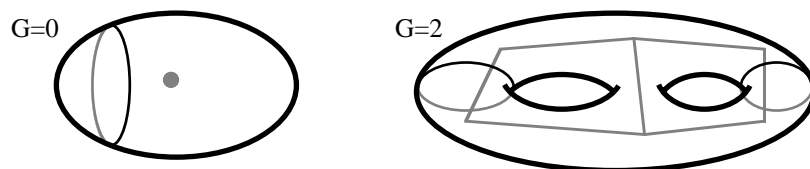


Figure I-10 : Exemple de deux surfaces. En grisé, leurs graphes de rétraction. Le graphe de la surface de gauche se réduit à un sommet isolé. La moindre coupure (trait fin) sur la surface de gauche la sépare en deux : son genre est nul. La surface de droite peut être coupée deux fois en restant connexe : son genre vaut 2.

Au plan topologique, Weibel (1979) définit deux classes extrêmes de milieux poreux :

- un milieu formé d'un ensemble de galeries toutes connectées entre elles. N_3 / V est positif, et caractérise le nombre de cycles indépendants par unité de volume.

- un milieu creusé d'une multitude de pores complètement fermés. N_3 / V est négatif, et dénombre le nombre de cavités isolées par unité de volume.

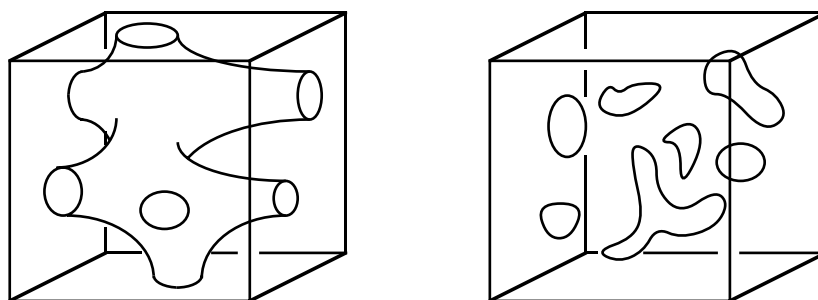


Figure I-11 : Les deux cas extrêmes envisagés par Weibel : A gauche : matériau totalement connecté. A droite : matériau totalement déconnecté. Les objets représentés sont les pores. La matrice solide est transparente.

Nous distinguons dans tout matériau poreux :

- la **porosité connectée**, à laquelle une sonde explorant les pores peut avoir accès depuis l'extérieur du matériau, et qui seule participe au transport de matière à travers ce dernier.

- la **porosité isolée**, qui ne participe pas au transport, et qui est totalement ignorée par toutes les techniques de caractérisation des milieux poreux dites 'intrusives' qui ont besoin de faire pénétrer un fluide dans le matériau pour l'étudier. Elle est cependant observable par d'autres techniques telles que l'analyse d'image de coupes du matériau, la diffraction de rayonnement où certaines méthodes de tomographie tridimensionnelle.

2.2.2 Tortuosité et facteur de formation

• Définition par la conductivité électrique

La tortuosité d'un matériau peut se définir par l'expérience de pensée suivante :

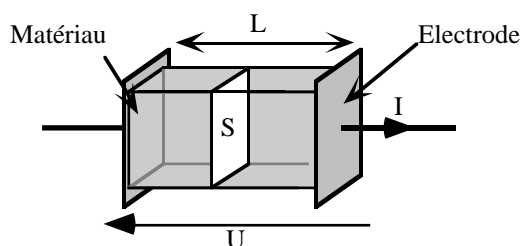


Figure I-12 : Expérience de conduction électrique qui permet de définir la tortuosité.

Un échantillon cylindrique de matériau, de section S et de longueur L , saturé avec une solution électriquement conductrice de conductivité σ_0 , est placé entre deux électrodes. La matrice du matériau est supposée électriquement isolante. Lorsqu'on applique une tension U entre les électrodes, un courant électrique I traverse le matériau. Les équations microscopiques décrivant cette expérience de pensée sont :

$$\vec{j} = -\sigma_0 \vec{\text{grad}}(V) \quad \text{et} \quad \text{div}(\vec{j}) = 0 \quad \text{dans les pores} \quad (\text{I-12})$$

$$\vec{j} \cdot \vec{n} = 0 \quad \text{à la surface pore-solide} \quad (\text{I-13})$$

avec V le potentiel électrique, dont la valeur est imposée au niveau de chaque électrode, \vec{j} la densité de courant électrique, et \vec{n} un vecteur normal à l'interface. Si la quantité de matériau utilisée est suffisante, c'est à dire, plus grande que le volume élémentaire représentatif, on a la relation (Guéguen et Palciauskas, 1992) :

$$I = \sigma_{\text{eff}} \frac{S}{L} U \quad \text{avec} \quad \sigma_{\text{eff}} = \frac{\sigma_0}{F} = \phi \frac{\sigma_0}{\tau} \quad (\text{I-14})$$

σ_{eff} est la conductivité électrique apparente de l'ensemble matériau-liquide conducteur. Elle ne dépend pas des dimensions S et L de l'expérience. Les nombres F et τ ainsi définis, intrinsèques au matériau, sont respectivement appelés facteur de formation et tortuosité du système.

• Définition par le transport par diffusion

L'expérience électrique est en fait formellement la même que l'expérience suivante de transport par diffusion. Le même matériau, saturé d'un fluide porteur immobile, est placé entre deux réservoirs de fluide contenant une espèce dissoute (un traceur) à des concentrations C_1 et $C_2 < C_1$. Cette différence de concentration induit à travers le matériau un flux diffusif de traceur J du réservoir 1 vers le réservoir 2.

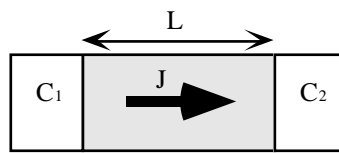


Figure I-13 : Expérience de transport par diffusion qui permet de définir la tortuosité.

On a alors à l'échelle microscopique :

$$\vec{j} = -D_0 \vec{\text{grad}}(C) \quad (\text{loi de Fick}) \quad \text{et} \quad \text{div}(\vec{j}) = 0 \quad \text{dans les pores} \quad (\text{I-15})$$

$$\vec{j} \cdot \vec{n} = 0 \quad \text{à la surface solide pore} \quad (\text{I-16})$$

où cette fois, C est la concentration locale de traceur dans les pores, imposée sur les surfaces de contact avec les réservoirs, \vec{j} la densité de flux de traceur, et D_0 le coefficient de diffusion du traceur dans le fluide, supposé indépendant de la concentration. L'analogie formelle avec le problème de conductivité électrique est

évidente, est fait que le coefficient de diffusion apparent D_{eff} est aussi relié à D_0 via le facteur de formation et la tortuosité. On obtient pour cette expérience :

$$J = D_{eff} \frac{S}{L} (C_1 - C_2) \text{ avec } D_{eff} = \frac{D_0}{F} = \phi \frac{D_0}{\tau} \quad (I-17)$$

F et τ sont des paramètres sans dimension, indépendants du fluide conducteur ou du traceur utilisé, et donc intrinsèques au matériau. Ils sont bien entendu sensibles à la connectivité telle que décrite par le squelette du matériau, mais intègrent également une information relative à la forme des pores. Il sont en revanche insensibles à la taille de ces derniers : appliquer une homothétie sur un réseau poreux ne modifie pas sa tortuosité. De manière imagée, il est aussi facile de diffuser dans un pore, que celui-ci soit large ou étroit. Dans le cas où le matériau poreux est anisotrope, facteur de formation et tortuosité dépendent de la direction considérée dans le matériau, et on définit alors les grandeurs tensorielles d'ordre deux $\underline{\left(\frac{1}{F}\right)}$ et $\underline{\left(\frac{1}{\tau}\right)}$.

• **Interprétations microscopiques de la tortuosité**

La compréhension de la tortuosité au niveau microscopique n'est pas chose aisée. On peut néanmoins en saisir deux aspects essentiels sur les deux exemples suivants.

Le premier exemple est celui d'un réseaux poreux tubulaire.

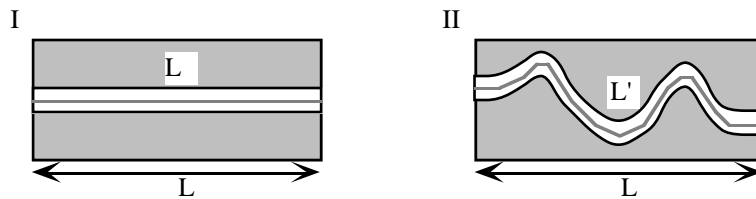


Figure I-14 : Interprétation de la tortuosité comme une mesure de l'écart à la rectitude des pores.

La figure ci-dessus représente deux matériaux poreux. Le 'réseau' poreux de gauche est un tube rectiligne de longueur L . A droite, le tube est sinueux, de longueur 'curviligne' $L' > L$. La section de ce dernier est réduite d'un facteur $\frac{L}{L'}$ par rapport au premier de sorte à assurer l'égalité des porosités globales des deux matériaux. De toute évidence, la tortuosité du premier matériau dans la direction parallèle au tube est :

$$\tau_1 = 1 \quad (I-18)$$

Pour le deuxième matériau, on calcule sans peine à partir des définitions ci-dessus que :

$$\tau_1 = \left(\frac{L'}{L}\right)^2 \quad (I-19)$$

La tortuosité dévoile ici son premier aspect qui est celui d'une mesure de l'écart à la rectitude des chemins de traversée du matériau.

Le deuxième exemple concerne plus directement la connectivité des pores.

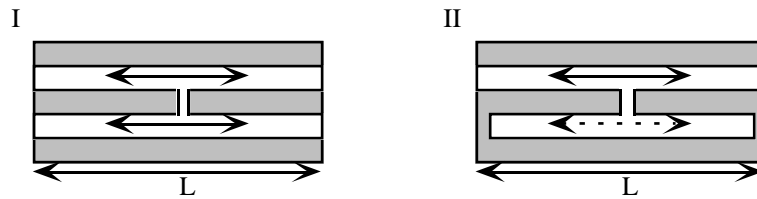


Figure I-15 : Interprétation de la tortuosité comme mesure de la quantité de zones 'faiblement connectées' du réseau poreux.

Là encore, la figure ci-dessus représente deux milieux poreux de même porosité. Le réseau poreux I est constitué de deux canaux parallèles d'égale section, connectés par une étroite conduite dont nous négligeons la contribution à la porosité totale. De même que dans l'exemple précédent. La tortuosité parallèlement aux canaux est égale à 1. Dans le réseau poreux II, nous avons simplement 'bouché' l'entrée et la sortie du canal inférieur. Il ne peut plus participer au transport à travers le matériau, alors même que la présence de la conduite entre les deux canaux conserve le caractère connecté du réseau. La capacité de transport du matériau est divisée par deux : sa tortuosité est donc doublée et vaut ici 2. Nous illustrons ainsi le deuxième aspect de la tortuosité, qui est celui d'une mesure de la quantité de porosité 'inefficace' vis à vis du transport par diffusion.

Les travaux relatifs à l'estimation de la tortuosité sont nombreux (voire Annexe I-B). Une de ses propriétés essentielle est qu'elle est toujours supérieure ou égale à 1. Outre les méthode 'électrique' et 'diffusive', nous verrons au chapitre III que tortuosité et facteur de formation sont également mesurables par RMN.

2.2.3 La perméabilité

La perméabilité mesure la facilité avec laquelle un fluide peut s'écouler à travers le réseau poreux. Elle se définit (et peut parfois se mesurer) dans l'expérience suivante :

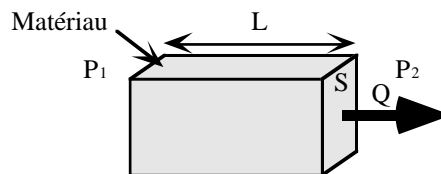


Figure I-16 : Principe de l'expérience de mesure de perméabilité

Un fluide incompressible Newtonien de viscosité η est poussé à travers un échantillon cylindrique de section S et de longueur L avec une pression P_1 supérieure à la pression P_2 qui règne sur la face opposée. Les faces latérales de l'échantillon sont supposées étanches. Les équations microscopiques de cette expérience sont dans les pores :

$$-\text{grad}(P) + \eta \Delta \vec{v} = 0 \quad (\text{loi de Navier Stokes où sont négligés les termes inertiels}) \quad (\text{I-20})$$

$$\text{div}(\vec{v}) = 0 \quad (\text{condition d'incompressibilité}) \quad (\text{I-21})$$

$$\text{et } \vec{v} = \vec{0} \quad \text{sur l'interface} \quad (\text{I-22})$$

avec P la pression locale dans les pores et \vec{v} la vitesse locale d'écoulement. Notons que le fait de négliger les termes inertiels dans la loi de Navier-Stokes suppose que la vitesse d'écoulement est faible. Si le volume de matériau utilisé est supérieur au VER, le débit de liquide à travers le matériau obéit à la loi de Darcy (1856) :

$$Q = \frac{k}{\eta} \frac{S(P_1 - P_2)}{L} \quad (\text{I-23})$$

k est la perméabilité du milieu poreux. C'est un paramètre homogène au carré d'une longueur, intrinsèque au matériau, et qui ne dépend pas du fluide utilisé. Contrairement à la tortuosité, ce paramètre est extrêmement sensible à la taille des pores et à la présence de resserrements le long des chemins de traversée du réseau : appliquer une homothétie d'un facteur α sur un poreux conduit à multiplier sa perméabilité par α^2 . Tout comme la tortuosité, la perméabilité d'un matériau anisotrope peut dépendre de la direction dans laquelle l'écoulement est créé. On définit alors un tenseur de perméabilité \underline{k} .

2.2.4 De la signification physique de ces grandeurs

Tortuosité et perméabilité ont été présentées en termes de "propriétés de transport". Elles doivent cependant bien être distinguées des véritables propriétés que peut exhiber le matériau lors d'une expérience en laboratoire. Le "transport" dont il s'agit ici est en effet régi par des lois mathématiques épurées, qui ne sont pas toujours représentatives de la réalité (voir Annexe I-B). Tortuosité, facteur de formation et perméabilité doivent ainsi être considérés uniquement comme des outils théoriques de caractérisation du réseau poreux tel que défini 'mathématiquement' par sa fonction caractéristique $X_p(\vec{r})$, et qui marient métrique et topologie du système. Leur réelle pertinence vis à vis d'expériences peut rester quant à elle sujette à discussion.

2.3 Corrélations géométriques

2.3.1 L'expression d'un besoin

Décrire la porosité par le biais d'une poignée de chiffres peut se révéler parfois nettement insuffisant pour appréhender la géométrie d'un système poreux. Nombre de propriétés mécaniques, thermiques et de transport dépendent en effet fortement de la manière dont sont agencées les phases poreuse et solide l'une par rapport à l'autre. Dès les années 50, le développement des expériences de diffraction de rayonnement sur la matière (Guinier et Fournet, 1955) ont clairement montré la nécessité de corrélérer l'information dans les matériaux hétérogènes, en faisant des fonctions de corrélation à deux points un outil théorique fondamental. Depuis les années 60, les approches modernes d'estimation des propriétés macroscopiques des matériaux composites initiées par Hashin et Shtrikman (1962, 1963) ne cessent de recourir à des fonctions de corrélation d'ordres plus élevés (à 3, 4 points et plus) pour capturer les propriétés de la matière hétérogène (Torquato, 1991). Plus récemment, enfin, des travaux visant à proposer des structures tridimensionnelles de réseaux poreux à partir de données restreintes de caractérisation (Levitz, 1996, Yeong et Torquato, 1998a, 1998b, Cule et

Torquato, 1999), ainsi que des travaux sur la relation géométrie-transport dans certains régimes extrêmes de transport par diffusion (régime de Knudsen, voir Levitz, 1997), ont souligné l'intérêt d'une famille d'outils de corrélation particuliers permettant une caractérisation complémentaire de la 'forme' des pores : les distributions de cordes.

2.3.2 Fonctions de corrélations à nombre fini de points

Les fonctions de corrélation rencontrées dans la littérature sont de plusieurs types:

- Les fonctions de corrélation "volume-volume" à n-points (pore-pore (I-24), solide-solide (I-25) et pore-solide (I-26)), qui corrént la disposition relative des 'pleins' et des 'trous' dans le système :

$$\phi_n^P(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \equiv \langle X_P(\vec{r}_0 + \vec{r}_1) X_P(\vec{r}_0 + \vec{r}_2) \dots X_P(\vec{r}_0 + \vec{r}_n) \rangle_{\vec{r}_0 \in V} \quad (\text{I-24})$$

$$\phi_n^S(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \equiv \langle X_S(\vec{r}_0 + \vec{r}_1) X_S(\vec{r}_0 + \vec{r}_2) \dots X_S(\vec{r}_0 + \vec{r}_n) \rangle_{\vec{r}_0 \in V} \quad (\text{I-25})$$

$$\phi_{n,m}^{P,S}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; \vec{r}_{n+1}, \dots, \vec{r}_{n+m}) \equiv \left\langle \prod_{i=1,n} X_P(\vec{r}_0 + \vec{r}_i) \prod_{j=n+1,n+m} X_S(\vec{r}_0 + \vec{r}_j) \right\rangle_{\vec{r}_0 \in V} \quad (\text{I-26})$$

où nous rappelons que $X_P(\vec{r})$ est la fonction caractéristique des pores, V le volume total occupé par l'échantillon, et où nous avons introduit la fonction caractéristique de la phase solide :

$$X_S(\vec{r}) = 1 - X_P(\vec{r}) \quad (\text{I-27})$$

- Les fonctions de corrélation "surface-volume" (par exemple, fonction de corrélation surface-pore (I-28)) et "surface-surface" (I-29) :

$$F_{Surf,P}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left\langle \left| \vec{\nabla} X_P(\vec{r}_0 + \vec{r}_1) \right| X_P(\vec{r}_0 + \vec{r}_2) \right\rangle_{\vec{r}_0 \in V} \quad (\text{I-28})$$

$$F_{Surf,Surf}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left\langle \left| \vec{\nabla} X_P(\vec{r}_0 + \vec{r}_1) \right| \left| \vec{\nabla} X_P(\vec{r}_0 + \vec{r}_2) \right| \right\rangle_{\vec{r}_0 \in V} \quad (\text{I-29})$$

Ces fonctions interviennent jusqu'à l'ordre 3 dans les calculs de Milton (1981) et jusqu'à l'ordre 4 chez Torquato (1991) pour l'estimation des propriétés mécaniques et de transport des matériaux composites et/ou poreux. Hormis les corrélations volume-volume à deux point qui peuvent être déterminées par diffraction de rayonnement, elles s'obtiennent exclusivement par analyse d'image des matériaux étudiés.

Les fonctions de corrélation sont des outils de description de type métrique. Malgré la multitude de fonctions de corrélations qui peuvent être définies, l'information qu'elles portent est fortement redondante, et l'exemple des fonctions de corrélation volume-volume à deux et à trois points montre que de nombreuses relations les relient entre elles.

• Corrélations volume-volume à deux points

Ce type de corrélation a été particulièrement étudié du fait de son importance capitale en diffraction de rayonnement. Les fonctions de corrélation associées sont a

priori au nombre de trois (pore-pore, pore-solide, solide-solide). Néanmoins, en utilisant les relations (I-4) et (I-27), il vient immédiatement :

$$\phi_2^{P,S}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi - \phi_2^P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{I-30})$$

$$\phi_2^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 1 - 2\phi + \phi_2^P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (\text{I-31})$$

Ceci montre que les corrélations volume-volume à deux points sont entièrement contenues dans la fonction de corrélation pore-pore. Il apparaît évident par (I-24) que $\phi_2^P(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ n'est en fait qu'une fonction de $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$. Dans le cas d'un matériau isotrope, ϕ_2^P ne dépend même plus de l'orientation de \vec{r} . La fonction de corrélation à 2 points devient donc $\phi_2^P(r)$, corrélant la phase (solide ou poreuse) de deux points quelconques du matériau distants de la longueur r .

Dans un matériau poreux isotrope désordonné, $\phi_2^P(r)$ possède les propriétés suivantes :

$$\phi_2^P(0) = \phi \quad (\text{I-32})$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \phi_2^P(r) = \phi^2 \quad (\text{I-33})$$

$$\left. \frac{d\phi_2^P(r)}{dr} \right|_{r=0} = -\frac{s}{4} \quad (\text{I-34})$$

• Corrélations volume-volume à 3 points

Les fonctions associées interviennent dans de nombreux travaux relatifs à l'estimation des propriétés macroscopiques de transport (notamment la tortuosité) dans les matériaux poreux. De même que pour les fonctions de corrélation à 2 points, une forte redondance d'information y est observée.

Tout d'abord, ces fonctions peuvent toutes s'écrire comme des sommes pondérées des fonctions de corrélation à 3, 2 et 1 point des pores uniquement (la fonction de corrélation à un point n'est autre que la porosité). Prenons l'exemple de la corrélation solide-solide-solide :

$$\begin{aligned} \phi_3^S(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) &\equiv \langle X_S(\vec{r}_0 + \vec{r}_1) X_S(\vec{r}_0 + \vec{r}_2) X_S(\vec{r}_0 + \vec{r}_3) \rangle_{\vec{r}_0} \\ &= \langle (1 - X_P(\vec{r}_0 + \vec{r}_1))(1 - X_P(\vec{r}_0 + \vec{r}_2))(1 - X_P(\vec{r}_0 + \vec{r}_3)) \rangle_{\vec{r}_0} \quad (\text{I-35}) \\ &= 1 - 3\phi + \phi_2^P(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \phi_2^P(\vec{r}_2, \vec{r}_3) + \phi_2^P(\vec{r}_1, \vec{r}_3) - \phi_3^P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \end{aligned}$$

Ensuite, ces fonctions ne dépendent en fait que des valeurs relatives des vecteurs \vec{r}_1 , \vec{r}_2 , et \vec{r}_3 :

$$\phi_3^P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \phi_3^P(\vec{r}, \vec{r} \odot) \quad (\text{I-36})$$

$$\text{avec } \vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \text{ et } \vec{r} \odot = \vec{r}_3 - \vec{r}_1 \quad (\text{I-37})$$

Enfin, les fonctions de corrélation à 3 points contiennent plusieurs fois toute l'information des fonctions de corrélation à deux points :

$$\phi_2^P(\vec{r}) = \phi_3^P(\vec{r}, \vec{r}) = \frac{1}{\phi} \langle \phi_3^P(\vec{r}, \vec{r} \odot) \rangle_{\vec{r} \odot} \quad (\text{I-38})$$

Dans le cas isotrope, l'orientation absolue des vecteurs \vec{r} et \vec{r}' ne compte pas, et les fonctions de corrélation à 3 points dépendent uniquement des normes de ces deux vecteurs et de l'angle θ qu'ils font entre eux. ϕ_3^P devient donc une fonction de trois variables scalaires :

$$\phi_3^P(\vec{r}, \vec{r}') = \phi_3^P(r, r', \theta) \quad (\text{I-39})$$

2.3.3 Corrélations à une infinité de points

Les fonctions de corrélation à n-points qui viennent d'être présentées peuvent s'obtenir par l'expérience de pensée consistant à jeter au hasard dans le matériau un nombre fini de points sondes, et à regarder dans quelle phase (pore, solide, surface) ils sont tombés. D'autres outils de description considèrent simultanément l'état d'une infinité de points. Toute une classe de descripteurs peut en effet être obtenue en sondant le milieu poreux non par un nombre fini de points, mais par tout un objet. En utilisant une sphère de rayon R , Lu et Torquato (1993) définissent ainsi la probabilité $e(R)$ que cette sphère soit entièrement incluse dans le milieu poreux. Ils montrent la relation suivante entre cette probabilité et la distribution $h(l)$ de la distance l entre un point quelconque du réseau poreux et la surface solide-pore la plus proche (i.e., $h(l)dl$ est la probabilité qu'un point choisi au hasard dans le réseau poreux se situe à une distance comprise entre l et $l + dl$ de la surface la plus proche).

$$h(l) = - \left. \frac{1}{\phi} \frac{de(R)}{dR} \right|_{R=l} \quad (\text{I-40})$$

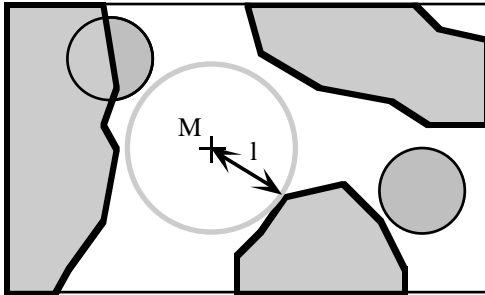


Figure I-17 : Lancé de deux 'sphères' en 2D. Une seule se trouve entièrement dans les pores. La distance l en le point M et l'interface la plus proche est le rayon de la plus grande sphère centrée en M entièrement incluse dans les pores.

Les descripteurs géométriques n'ont en fait d'autre limite que l'imagination. Dernièrement, Quintanilla et Torquato (1999) ont suggéré un nouveau type de descripteur, qui consiste à suivre la porosité moyenne dans un petit volume mobile, et à relever en fonction de sa taille les fluctuations de porosité locale lorsque le volume se déplace à travers le matériau.

Citons enfin le volume étoile (Serra, 1982), qui est le volume de pore moyen que pourrait voir un observateur placé en un point quelconque du réseau poreux. Malgré cette définition qui semble éloignée de la notion de "jet d'objet", le volume étoile peut pourtant être obtenu en utilisant comme sonde aléatoire des segments de droites. Cette dernière manière de procéder s'inscrit dans le cadre plus général des distributions de cordes, que nous présentons maintenant.

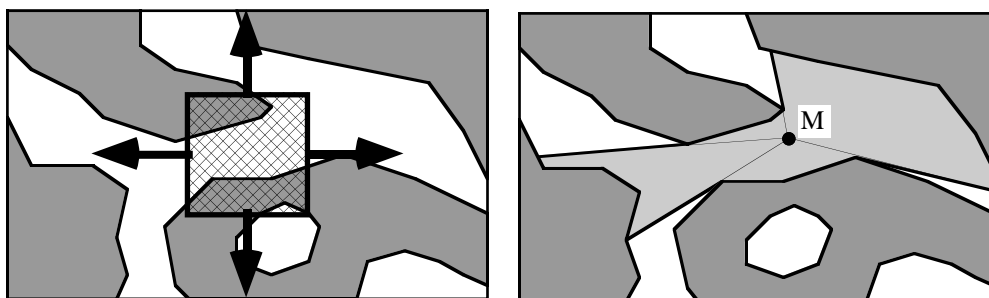


Figure I-18 : Exemple bidimensionnel de réseau poreux. (gris = solide, blanc=pores). A gauche : volume mobile utilisé par Quintanilla et Torquato, (1999). A droite : volume étoile d'un point M du réseau poreux.

2.3.4 Les distributions de cordes

• Définitions

On appelle corde un segment de droite qui joint deux points de l'interface solide-pore en ne traversant qu'une seule des phases solide ou poreuse. Faire une distribution de cordes d'un milieu poreux consiste à choisir un grand nombre de cordes 'au hasard' dans le matériau, et à dresser une statistique sur leurs longueurs. On a coutume de distinguer les cordes tirées dans la phase solide de celles tirées dans les pores.

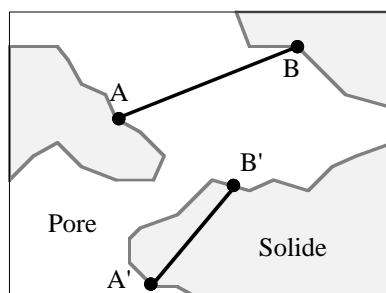


Figure I-19 : Deux cordes dans un réseau poreux : AB=corde 'poreuse'; A'B'=corde 'solide'

Les statistiques obtenues se présentent ainsi sous la forme de deux fonctions de distribution : $f_P(r)$ pour les pores et $f_S(r)$ pour la partie solide. Ces descripteurs métriques sont définis pour $r > 0$, de sorte que, par exemple, $f_S(r)dr$ soit la probabilité qu'une corde tirée dans les pores ait sa longueur comprise entre r et $r + dr$. Pour peu que les cordes tirées soient 'presque toutes'¹ de longueur finie, les distributions sont normalisées selon :

$$\int_{r=0}^{+\infty} f_{\alpha}(r)dr = 1 \quad \alpha = S, P \quad (\text{I-41})$$

¹ Au sens mathématique du terme, 'presque toutes' signifie que dans la limite d'un nombre de cordes tirées tendant vers l'infini, la proportion de cordes de longueur infinie obtenues tend vers 0.

Ainsi décrites, les distributions de cordes sont encore très mal définies. Une ambiguïté réside en effet dans la définition du 'hasard' avec lequel les cordes sont choisies. Dès 1888, Bertrand (1888) a noté que la statistique sur les longueurs des cordes tirées dans un cercle dépendait de manière fondamentale de la manière dont celles-ci étaient générées.

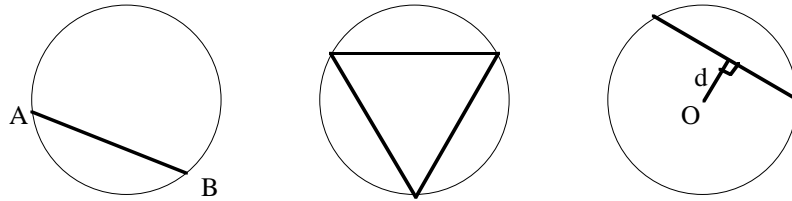


Figure I-20 : Paradoxe de Bertrand. La question posée par Bertrand est la suivante : quelle est la probabilité pour qu'une corde tirée dans un cercle soit plus longue que le côté du triangle équilatéral inscrit ? A gauche, le tir d'une corde par tir aléatoire de deux points A et B sur le cercle donne une probabilité de 1/3. A droite, le tir d'une corde par choix d'une direction et d'une distance au centre d donne 1/2.

A chaque protocole de tir correspond donc sa distribution de cordes. Horowitz (1965) et Coleman (1969) ont étudié dans des géométries simples par moins de 5 protocoles différents. Les études concernant directement les milieux poreux n'en retiennent cependant que deux, dénommées μ et s cordes selon la terminologie introduite par Coleman (1969). Nous verrons dans la suite que dans un matériau isotrope, les distributions de ces deux types de cordes peuvent se calculer directement par analyse d'image sur une coupe bidimensionnelle (le résultat pour les s -cordes a été établi au cours de cette thèse, voir Annexe I-A).

Pendant longtemps, les cordes n'ont été utilisées que comme un outil théorique de calcul, par exemple dans le travail de Méring et Tchoubar (1968) qui ont cherché à en faire un outil d'interprétation pour la diffraction des rayons X aux petits angles dans la matière désordonnée. Elles sont devenues depuis un réel outil pratique grâce à la puissance de calcul des ordinateurs modernes qui permet facilement sur une représentation informatisée (2D ou 3D) d'un matériau de dresser des statistiques très fiables en générant plusieurs dizaines de millions de cordes en quelques heures.

Leur champ d'application est double :

- au plan géométrique, elles fournissent une information évoluée d'une nature différente des fonctions de corrélation à n points. Certains auteurs considère ainsi les distributions de cordes comme porteuses d'information sur la **morphologie** des pores (Levitz, 1996, Yeong et Torquato, 1998a, 1998b, Cule et Torquato, 1999), où comme une aide à la définition d'une '**taille**' de pore (Pellenq et al., 2001).

- dans un contexte plus physique, il existe un régime de diffusion pour des gaz en milieu poreux -le **régime de Knüdsen**- où les molécules se déplacent en se cognant d'un bord à l'autre des pores, et suivent ainsi des trajectoire en ligne brisée. Les distributions de cordes apportent une information quantitative précieuse sur la statistique des longueurs des segments de droite qui composent les trajectoires des molécules (Levitz, 1997).

• Les μ -cordes

Ce sont les cordes que l'on obtient le long d'une droite tirée aléatoirement en 3D à travers le matériau poreux. Une définition précise de ce tirage aléatoire a été donnée par Miles et Davy (1976) sous le nom d'IUR (Isotrope Uniform Randomness). Il s'agit de générer des droites dans toutes les directions, en faisant en sorte que la densité spatiale des droites ayant même direction soit indépendante de la direction considérée.

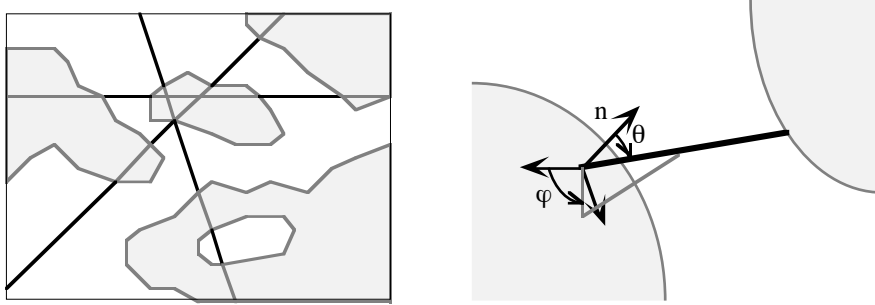


Figure I-21 : A gauche, exemple 2D de μ -cordes générées par tir de droites. Les cordes 'poreuses' en noir, les cordes 'solides' en pointillées. A droite, génération d'une μ -corde en 3D à partir de la surface. Le repère local normal à la surface, la normale n à cette surface et les angles polaires θ et φ sont représentés. La corde tirée est en trait gras.

Une définition équivalente utilisée par Birkhoff (1970) et reprise par Levitz (1996) et Cousin et al. (1996) consiste à générer les μ -cordes en choisissant un point de départ avec une statistique uniforme sur la surface, puis une direction de l'espace, en s'aidant d'un repère local tangent à la surface dans lequel des angles polaires θ et φ sont choisis avec la densité de probabilité suivante (dite "d'émission radiative") :

$$p(\theta, \varphi) = \frac{1}{\pi} \sin \theta \cos \theta \quad (\theta, \varphi) \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right] \times [0, 2\pi] \quad (I-42)$$

Il est démontré (Guinier et Fournet, 1955, Lu et Torquato, 1993) que les distributions de μ -cordes sont reliées de manière univoque à la probabilité $P(l)$ qu'un segment de droite de longueur l jeté au hasard dans le matériau soit inclus entièrement dans une des deux phases solide ou poreuse. Par exemple, pour des tirs comptabilisés dans la phase poreuse :

$$P(L) = \phi \left(\int_{l=L}^{+\infty} (l-L) f_p^\mu(l) dl \right) \left(\int_{l=0}^{+\infty} l f_p^\mu(l) dl \right)^{-1} \quad (I-43)$$

Les deux distributions $f_s^\mu(l)$ et $f_p^\mu(l)$ peuvent être utilisées telles qu'elles, en tant que signature d'un matériau donné, comme dans le travail de Cousin (1996) et de Cousin et al. (1996) qui les ont utilisées pour caractériser la structure d'un sol naturel. Mais elles permettent également d'exprimer de manière originale un grand nombre d'autres grandeurs caractéristiques (Levitz et Tchoubar, 1992). Ainsi, en définissant les longueurs moyenne de μ -cordes dans les phases poreuse et solide selon :

$$l_p = \int_{l=0}^{+\infty} l f_p^\mu(l) dl \quad \text{et} \quad l_s = \int_{l=0}^{+\infty} l f_s^\mu(l) dl \quad (\text{I-44})$$

porosité, surface spécifique, et volume étoile du matériau se réécrivent :

$$\phi = \frac{l_p}{l_p + l_s} \quad s = \frac{4}{l_p + l_s} \quad \text{Vol étoile} = \frac{\pi}{3l_p} \int_{l=0}^{+\infty} l^4 f_p^\mu(l) dl \quad (\text{I-45})$$

μ -cordes et courbure de surface sont reliées par (Levitz, 1996) :

$$f_s^\mu(l) + f_p^\mu(l) \underset{l \rightarrow 0}{\sim} \left(\frac{1}{8} \left\langle \frac{1}{R_1 R_2} \right\rangle + \frac{3}{16} \left\langle \frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{R_2^2} \right\rangle \right) l \quad (\text{I-46})$$

Méring et Tchoubar (1968) les ont également utilisées pour calculer la fonction de corrélation volume-volume à deux points dans l'hypothèse que deux cordes adjacentes sur une même droite aient des longueurs complètement décorréées. Levitz (1996) a poursuivi cette démarche pour proposer des estimations des fonctions de corrélation à deux points surface-pore et surface-surface.

Levitz et Tchoubar (1992) ont enfin montré que le comportement 'aux grandes cordes' des distributions renseignent sur le désordre à grande échelle du milieu étudié. Pour un milieu fractal de masse :

$$f_s^\mu(l) \underset{l \rightarrow +\infty}{\propto} l^{-d}, \quad d > 2, \quad \text{ou} \quad f_s^\mu(l) \underset{l \rightarrow +\infty}{\propto} e^{-\frac{l}{\lambda}} \quad (\text{I-47})$$

et $f_p^\mu(l) \underset{l \rightarrow +\infty}{\propto} l^{1-d_m}$

avec d_m la dimension fractale du matériau 3D ($d_m < 3$).

Pour un milieu fractal de surface, les μ -cordes solides et poreuses présentent toutes deux une décroissance selon la même loi de puissance :

$$f_p^\mu(l) \underset{l \rightarrow +\infty}{\propto} l^{1-d_s} \quad \text{et} \quad f_s^\mu(l) \underset{l \rightarrow +\infty}{\propto} l^{1-d_s} \quad (\text{I-48})$$

avec d_s la dimension fractale de l'interface ($2 < d_s < 3$).

Pour un milieu non fractal, mais désordonné, un comportement plus classique est la décroissance exponentielle :

$$f_p^\mu(l) \underset{l \rightarrow +\infty}{\propto} e^{-\frac{l}{\lambda_p}} \quad \text{et} \quad f_s^\mu(l) \underset{l \rightarrow +\infty}{\propto} e^{-\frac{l}{\lambda_s}} \quad (\text{I-49})$$

λ_p et λ_s sont appelées longueurs de persistance des phases poreuse et solide. Elles peuvent être prises comme ordre de grandeur pour la taille à donner au VER (Cousin et al., 1996).

• **Les s-cordes**

Elles se construisent en choisissant un point de départ avec une statistique uniforme sur l'interface du milieu poreux, puis en tirant la corde à partir de ce point dans une direction choisie de manière isotrope. Elles peuvent donc être générées comme les μ -cordes, avec pour seule différence que les angles polaires θ et φ dans le repère local sur l'interface sont choisis cette fois ci avec la statistique isotrope :

$$p(\theta, \varphi) = \frac{1}{2\pi} \sin \theta \quad (\theta, \varphi) \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right] \times [0, 2\pi] \quad (I-50)$$

Leurs propriétés dans le cadre des matériaux poreux restent actuellement moins étudiées que celles des μ -cordes. Il a cependant déjà été établi une relation avec la courbure moyenne (Levitz, 1996) :

$$f_p^s(l) - f_s^s(l) \underset{l \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{4} \left\langle \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right\rangle \quad (I-51)$$

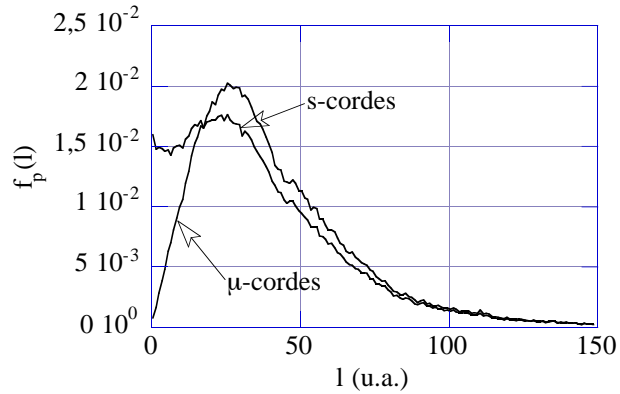
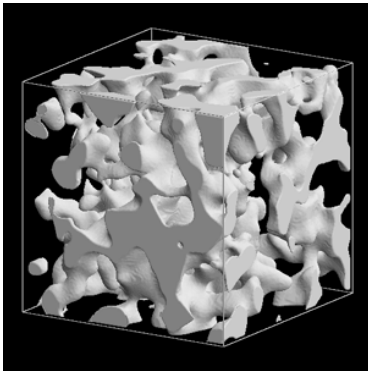


Figure I-22 : A gauche : représentation tridimensionnelle d'un verre de Vycor. Les pores sont en gris, la matrice solide est transparente. A droite : distributions de μ -cordes et de s-cordes dans les pores. Le maximum des distributions correspond à peu près à la 'largeur' des pores observée sur l'image.

2.4 Notions de stéréologie

Un matériau poreux est avant toute chose un système tridimensionnel. On pourrait donc légitimement penser que la plupart des outils de description présentés ci-dessus ont besoin d'une image tridimensionnelle du réseau de pores pour être calculés. La propriété qui va ici retenir notre attention est que nombre d'entre eux peuvent en fait être obtenus à partir d'une simple image bidimensionnelle d'une coupe du matériau, voire même pour certains, par la simple observation d'une carotte rectiligne infiniment fine prélevée dans l'échantillon.

L'étude des relations entre grandeurs mono, bi et tridimensionnelles s'insère dans le cadre d'une branche de la géométrie stochastique appelée stéréologie. Les travaux dans ce domaine s'intéressent de manière plus générale aux relations qui peuvent être établies entre des informations relevées sur des intersections du système tridimensionnel étudié avec divers objets géométriques appelés 'sondes'. Ces sondes sont essentiellement des points, des lignes droites et des plans, éventuellement organisés en réseaux (voir la revue de Cruz-Orive, 1997). L'étude des systèmes de taille finie donne lieu à des problèmes de statistique particulièrement pointus (Miles et Davy, 1976). Dans le cas d'un matériau poreux homogène, géométriquement isotrope,

désordonné, et d'extension infinie, le problème est en revanche considérablement simplifié. En effet, l'information portée par une seule coupe bidimensionnelle est la même, quel que soit le plan de coupe choisi. Rien ne sert de multiplier les coupes à travers le matériau : une seule suffit. Il en va de même pour l'information portée par une droite (qui pourrait correspondre à une carotte très fine prélevée dans l'échantillon). En pratique, la condition de taille infinie peut être remplacée par celle que l'image ou la carotte utilisées soient de taille supérieure à la plus grande longueur de corrélation du matériau.

Sur une image binaire, on redéfinit de manière très naturelle les notions de porosité, de longueur d'interface par unité de surface, de courbure moyenne d'interface, de nombre de connectivité d'un graphe de rétraction, de fonction de corrélation à n -points, et de distribution de μ -cordes par lancé 2D de droites "IUR". Le long d'une fine carotte, on peut de même encore définir porosité, distribution de corde (les cordes obtenues le long de la carotte), nombre de points-interfaces par unité de longueur, et fonction de corrélation. Le tableau ci-après résume les principales relations connues entre les données qui peuvent ainsi être relevées en 1D, 2D et 3D pour un système isotrope. Nous y avons adjoint au sujet des distributions de cordes des relations démontrées au cours de ce travail de thèse. Une même ligne rassemble les grandeurs directement reliées entre elles. La dimensionnalité d'un descripteur est définie comme la dimension minimale dans laquelle il faut travailler pour le mesurer.

Un résultat important (Coster et Chermant, 1985) est qu'une variable topologique n'est pas mesurable dans un espace de dimension inférieure à celle dans laquelle elle est définie. Ce résultat s'applique au nombre de connectivité, et donc à l'intégrale de courbure gaussienne de la surface. En particulier, aucune propriété de transport ne peut être prédite à même une image 2D, en l'absence de toute information 'tridimensionnelle'.

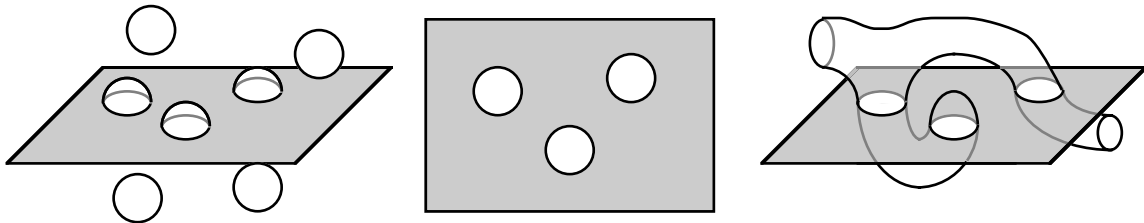


Figure I-23 : De l'impossibilité d'obtenir une information topologique en 2D. En l'absence de toute information complémentaire, la coupe 2D (au centre) peut tout aussi bien correspondre à une géométrie déconnectée (à gauche) qu'à une géométrie connectée (à droite).

La littérature semble parfois contredire ce principe. Jouannot et al. (1995) ont par exemple pu montrer en faisant varier la porosité par érosion-dilatation dans un système de sphères pleines interpénétrables que le seuil de percolation de ce système correspondait à un maximum de courbure moyenne dans une section 2D. Il s'agit en général d'études sur des matériaux particulier, avec des contraintes suffisamment fortes au niveau tridimensionnel pour que des corrélation 2D-3D stéréologiquement 'interdites' puissent apparaître. Notons à ce niveau que le seul fait de dire qu'un matériau est isotrope constitue déjà en soi une information tridimensionnelle importante.

Caractéristique 3D	Caractéristique 2D	Caractéristique 1D	Dimensionnalité
porosité ϕ	porosité (1) $\phi_{2D} = \phi$	porosité (1) $\phi_{1D} = \phi$	0D
surface spécifique s	longueur d'interface L par unité de surface (1) $l = \frac{\pi}{4}s$	nombre de points interface par unité de longueur (1) $n = \frac{1}{2}s$	1D
courbure moyenne d'interface $\bar{K} = \frac{1}{2} \left\langle \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right\rangle_s$	courbure moyenne d'interface (2) $\bar{k} \equiv \left\langle \frac{1}{R} \right\rangle_L = \frac{4}{\pi} \bar{K}$ nombre de connectivité du graphe de rétraction 2D par unité de surface (2) $\bar{N}_2 = l\bar{k} = s\bar{K}$	\emptyset	2D
courbure gaussienne connectivité	\emptyset	\emptyset	3D
fonction de corrélation isotrope à 2 points $\phi_2^{3D}(r)$	fonction de corrélation isotrope à 2 points $\phi_2^{2D}(r) = \phi_2^{3D}(r)$	fonction de corrélation à 2 points $\phi_2^{1D}(r) = \phi_2^{3D}(r)$	1D
fonction de corrélation isotrope à 3 points $\phi_3^{3D}(r, r \odot \theta)$	fonction de corrélation isotrope à 3 points $\phi_3^{2D}(r, r \odot \theta) = \phi_3^{3D}(r, r \odot \theta)$	\emptyset	2D
μ -cordes 3D $f_\alpha^{\mu 3D}(r) \quad \alpha = s, p$	μ -cordes 2D (3) $f_\alpha^{\mu 2D}(r) = f_\alpha^{\mu 3D}(r)$	cordes $f_\alpha^{\mu 1D}(r) = f_\alpha^{\mu 3D}(r)$	1D
s-cordes $f_\alpha^{s 3D}(r) \quad \alpha = s, p$	x-cordes (3) $f_\alpha^{x 2D}(r) = f_\alpha^{s 3D}(r)$	\emptyset	2D

Tableau I-1 : Relations stéréologiques entre informations géométriques 1D, 2D et 3D dans un système isotrope désordonné homogène infini. (1) résultats antérieurs à 1950, pour la plupart du 19ème siècle, cités dans (Cruz-Orive, 1997). (2) De Hoff, (1967). (3) démonstrations et/ou définitions établies au cours de cette thèse, données en Annexe I-A.

La correspondance entre μ -cordes 2D et 3D a déjà été implicitement utilisée sans être démontrée par Levitz et Tchoubar (1992), Cousin et al. (1996), et Levitz (1996). Cahn et Fullman (1956) et Coleman (1987) ont montré comment s'en servir pour déterminer des tailles d'inclusions dans des matériaux composites à partir d'observation de coupes 2D. La démonstration de cette correspondance 2D-3D, ainsi que la relation 2D-3D pour les s-cordes constituent des résultats nouveaux, établis au cours de ce travail de thèse, et détaillés en Annexe I-A.

2.5 Caractérisation expérimentale et modélisation

2.5.1 Principales techniques de caractérisation géométrique

De nombreuses techniques expérimentales existent aujourd'hui qui mettent à profit divers principes physiques pour caractériser les milieux poreux d'un point de vue géométrique.

Les plus rustiques consistent à faire pénétrer de force un fluide (liquide ou gaz) à l'intérieur des pores. Ces techniques sont dites intrusives, et ne sont sensibles qu'à la

porosité connectée du matériau. Les plus simples mesurent la quantité de fluide introduit dans l'échantillon pour en déduire le volume poreux. Plus évoluée, la porosimétrie au Mercure utilise un fluide non-mouillant. Une certaine pression est alors nécessaire pour envahir les pores, d'autant plus forte que les chemins d'accès aux zones à remplir sont étroits. Une analyse de la quantité introduite en fonction de la pression appliquée permet ainsi d'estimer la taille des 'diamètres d'entrée de pore' du matériau.

Une seconde famille de techniques utilise le fait qu'un fluide enfermé dans un milieu poreux peut voir ses propriétés thermodynamiques modifiées, soit sous l'effet direct du confinement, soit par le biais des interactions que ses molécules peuvent développer avec la matrice solide de l'échantillon. Ces techniques sont elles aussi intrusives, et consistent, une fois le matériau saturé, à suivre l'évolution de certaines caractéristiques du fluide (densité, capacité calorifique) lorsqu'on fait varier sa température et/ou sa pression. La mesure d'isothermes de sorption gazeuse permet ainsi d'estimer la surface spécifique et la distribution de taille de pores de l'échantillon. La thermoporométrie, qui s'intéresse quant à elle à la température de transition liquide-solide en condition confinée, permet elle aussi une mesure de taille des pores.

Technique	Échelles sondées	Information physique mesurée
pycnométrie à l'Hélium	$\text{Å} \rightarrow mm$	densité de la matrice solide
porosimétrie par pesée		porosité
porosimétrie au Mercure	$10\text{ nm} \rightarrow 300\ \mu\text{m}$	'diamètres d'entrée de pores'
sorption gazeuse	$1\text{ nm} \rightarrow 100\text{ nm}$	surface spécifique tailles de pores
cryoporométrie	$\text{Å} \rightarrow 100\text{ nm}$	tailles de pores
diffusion de rayonnement	$\text{Å} \rightarrow 100\text{ nm}$ en RX	corrélations volume-volume à deux points
RMN	$\text{Å} \rightarrow 1\ \mu\text{m}$	tailles de pores
	$10\ \mu\text{m} \rightarrow 100\ \mu\text{m}$	forme et connectivité des pores, tortuosité
Analyse image 2D	$\text{Å} \rightarrow mm$ selon le μ -scope	tout ce que permet de faire la stéréologie
Imagerie 3D (IRM, tomo X)	$> 1 - 10\ \mu\text{m}$	géométrie 3D

Tableau I-2 : Principales techniques d'investigation géométrique des milieux poreux, et leurs échelles d'application

Les techniques de diffusion de rayonnement (le plus souvent rayons X ou neutrons) sont généralement non intrusives. Elles utilisent la capacité de l'échantillon à dévier, par le seul fait de sa texture poreuse, une fraction d'un rayonnement incident selon un ensemble de directions qui lui sont propres. Elles traitent sur un pied d'égalité les porosités isolée et connectée, et mesurent les corrélations volume-volume à deux points du système. Les propriétés de la fonction de corrélation à deux points font qu'il est possible ultérieurement d'en déduire une mesure de la surface spécifique du système.

La résonance magnétique nucléaire (RMN), dans son champ d'application aux matériaux poreux, est une technique intrusive qui permet une caractérisation indirecte de la porosité par le biais de l'étude de la dynamique des molécules d'un fluide confiné dans le système. Nous en ferons usage au chapitre III pour quantifier les mouvements d'autodiffusion des molécules confinées. Sous certaines conditions, cette technique permet également de mesurer des tailles de pores.

Les techniques d'imagerie, enfin, permettent de produire les images nécessaires au calcul de la majorité des grandeurs géométriques présentées précédemment. L'imagerie bidimensionnelle de coupes planes du matériau bénéficie actuellement des moyens de

microscopie électronique les plus performants. Il s'agit cependant d'une technique destructive qui nécessite de découper l'échantillon, et qui demande également souvent à ce que l'échantillon soient préalablement noyé dans une résine. L'imagerie tridimensionnelle permet quant à elle de travailler sur le matériau 'entier', mais ne possède en revanche actuellement qu'une résolution médiocre. La microtomographie X, qui image directement la matière, n'atteint au mieux que le μm . La micro-imagerie par RMN, qui image souvent un fluide saturant les pores, peut être quant à elle perturbée par les déplacements des molécules du fluide par agitation thermique, déplacements qui créent un flou limitant la résolution théorique maximale à environ $10\ \mu\text{m}$.

L'Annexe I-A donne de plus amples détails sur l'ensemble de ces méthodes.

2.5.2 Modèles de matériaux poreux

Sauf cas particulier de matériau, les techniques énumérées ci-dessus ne permettent pas d'accéder à une complète connaissance tridimensionnelle du réseau poreux : l'imagerie 3D est souvent trop peu résolue, et en ce qui concerne les échelles inférieures au micron, les autres techniques ne fournissent qu'une information très incomplète ou très indirecte sur la porosité. Il devient alors souvent nécessaire pour certaines études de créer des modèles pour ces réseaux poreux. Diverses approches de modélisation sont rencontrées. Leur complexité résulte généralement d'un compromis entre le besoin de pouvoir être gérés relativement simplement par voie informatique ou même analytique, et la nécessité de ne pas tomber dans la trivialité vis à vis du phénomène étudié. Par ordre croissant de complexité, nous pouvons citer :

- **les réseaux de tubes** dédiés à l'étude de problèmes essentiellement liés à la connectivité et éventuellement à la taille des pores, mais où la forme même des pores n'a pas d'importance.

- **les modèles continus** qui sont de véritables structures tridimensionnelles, souvent à base de formes géométriques simples (par exemple, des empilements de divers objets pleins) qui donnent une véritable forme aux pores. Ils suffisent souvent, lorsque l'on ne souhaite pas s'attacher à un matériau particulier, à mener des études générales sur une physique qui se joue en partie à l'échelle microscopique du système, et pour laquelle la forme des pores prend de l'importance.

- **Les reconstructions tridimensionnelles géométriques**, qui sont utilisées lorsque l'on souhaite modéliser le plus fidèlement possible un matériau donné, dans une véritable optique de simulation d'expériences. Elles visent à proposer une microgéométrie poreuse 3D réaliste du système, soit à partir de la connaissance du processus physique qui a donné naissance au matériau, soit à partir d'un ensemble de données de caractérisation (essentiellement imagerie 2D et diffusion de rayonnement).

- **Les modèles atomiques**, qui décrivent complètement géométrie et structure atomique du matériau. Ils sont incontournables dans les études où la physique se joue à l'échelle du nanomètre, et où la physico-chimie de surface devient un des paramètres primordiaux à considérer (typiquement, études d'adsorption gazeuse).

A nouveau, le lecteur souhaitant avoir un exposé plus complet de ces diverses approches pourra se tourner vers l'Annexe I-A.

3. Diffusion moléculaire : approches macroscopiques

Nous quittons à présent la description géométrique des systèmes poreux pour aborder le problème du transport par diffusion dans le matériau saturé. Cette partie s'attache à la description du transport à l'échelle macroscopique du système, et traite des approches "mécaniciennes" annoncées en introduction.

3.1 Transport moléculaire d'un traceur en milieu saturé

Nous considérons un milieu poreux dont le réseau a été entièrement saturé avec un solvant. Nous supposons que dans ce solvant se trouvent à l'état dissout tout un ensemble d'espèces chimiques non-réactives, et qu'une de ces espèces nous intéresse tout particulièrement, que nous nommons 'traceur'. Nous supposons en outre (hypothèse moléculaire) que les pores du matériau sont suffisamment larges pour qu'en tout point intérieur au réseau, le solvant développe les mêmes propriétés locales qu'en conditions non-confinées.

Lorsque les concentrations des diverses espèces en présence ne sont pas homogènes, il apparaît dans le solvant des flux macroscopiques de ces espèces qui tendent à compenser ces déséquilibres : c'est le **transport par diffusion**. L'agitation thermique en est le seul moteur. Ce transport ne s'accompagne d'aucune mise en écoulement des masses fluides, dans le sens où dans un repère lié au matériau, la vitesse moyenne obtenue en pondérant les vitesses de chaque molécule par le volume moyen qu'elles occupent individuellement en solution reste nulle en tout point des pores. Il s'agit en toute rigueur d'un processus complexe de retour du système à l'équilibre thermodynamique dans lequel le flux de chaque espèce dépend souvent de manière non-linéaire :

- des gradients de concentration de toutes les espèces en présence
- de la composition locale de la solution

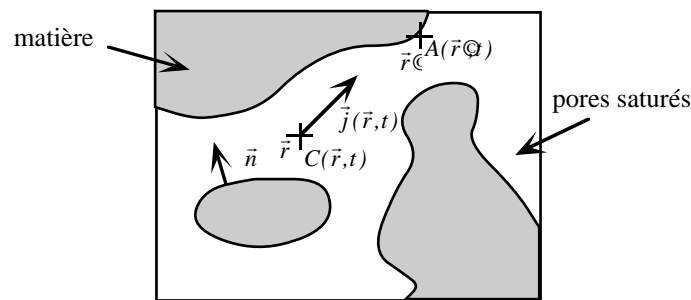


Figure I-24 : Transport par diffusion moléculaire d'un traceur en milieu saturé : représentation des diverses notations introduites dans le texte

Il est cependant possible dans les cas suivant :

- solutions non-électrolytiques diluées (cf Annexe I-B)
- solutions électrolytiques de compositions particulières (cf Annexe V)

d'assimiler la diffusion du traceur à un phénomène indépendant, décrit à l'intérieur des pores par la première loi de Fick :

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D_0 \cdot \vec{\nabla} C(\vec{r}, t) \quad (\text{I-52})$$

C est la concentration de traceur en nombre de particules par unité de volume, \vec{j} le flux de traceur en nombre de particules par unité de surface et de temps, et D_0 le coefficient de diffusion moléculaire du traceur. Dans les cas sus-cités, il est possible de considérer D_0 comme une constante entièrement déterminée par le couple traceur-fluide et par la température. Cette hypothèse simplificatrice -que nous ferons- est courante dans nombre d'études fondamentales. Dans des contextes plus expérimentaux, certains auteurs préfèrent néanmoins considérer D_0 au moins comme une fonction de C .

A la première loi de Fick est associée une équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial C}{\partial t}(\vec{r}, t) = -\text{div}(\vec{j}) \quad (\text{I-53})$$

Combinées ensemble, ces deux équations mènent à la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t}(\vec{r}, t) = \text{div}\left(D_0 \cdot \vec{\nabla} C\right)_{\text{si } D_0 = \text{cste}} = D_0 \Delta C(\vec{r}, t) \quad (\text{I-54})$$

Une spécificité du transport en milieu poreux est la possibilité pour le traceur d'interagir avec l'interface en s'adsorbant. Le nombre $A(\vec{r})$ de particules adsorbées par unité de surface en un point \vec{r} de l'interface peut parfois se mettre en équilibre instantanément avec la solution environnante : $A(\vec{r})$ peut alors être vu comme une fonction $A_{eq}(C)$ (toujours croissante) de $C(\vec{r})$ en ce même point. Cet équilibre peut également n'être atteint qu'avec une certaine cinétique. Dans tous les cas, le phénomène d'adsorption conduit aux conditions limites suivantes à l'interface :

$$-\vec{n} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\partial A}{\partial t}(\vec{r}, t) \underset{\substack{\text{si } A=A_{eq}(C) \\ \text{(équilibre} \\ \text{instantané)}}}{=} \frac{dA_{eq}}{dC} \frac{\partial C}{\partial t}(\vec{r}, t) \underset{\substack{\text{en l'absence} \\ \text{d'adsorption}}}{=} 0 \quad (\text{I-55})$$

avec \vec{n} la normale à l'interface orientée vers les pores.

Bien que très simplifiées, ces équations sont à la base de nombreuses études théoriques sur le transport par diffusion, et nous nous en satisferons dans ce manuscrit. Le lecteur désireux d'en savoir plus sur la thermodynamique du transport par diffusion dans le cas général, ainsi que sur ce qu'il advient quand l'hypothèse moléculaire n'est pas valable peut se reporter aux Annexes I-B et V.

3.2 Préliminaires : le passage micro-macro

Dans nombre de cas pratiques, les équations microscopiques ci-dessus sont d'un intérêt limité. Supposons que nous devons traiter en centrale nucléaire un problème de diffusion d'agents radioactifs à travers un mur en béton d'un mètre d'épaisseur. Il est évident que nous n'aurons jamais l'information complète sur la géométrie des pores pourtant nécessaire à la résolution des équations microscopiques. Il semble indispensable alors de savoir travailler directement à l'échelle macroscopique du matériau. Nous pouvons de manière très intuitive procéder de la manière suivante.

Commençons par définir une concentration et un flux de traceur à l'échelle macroscopique. Pour cela, nous introduisons une fonction de convolution f qui définit le passage micro-macro. C'est une fonction d'évolution 'douce' et dont tout le poids est rassemblé autour de l'origine sur un support de taille au moins supérieure à la taille du VER. Elle est normalisée à 1 selon :

$$\int_{\vec{r}} f(\vec{r}) d^3 r = 1 \quad (\text{I-56})$$

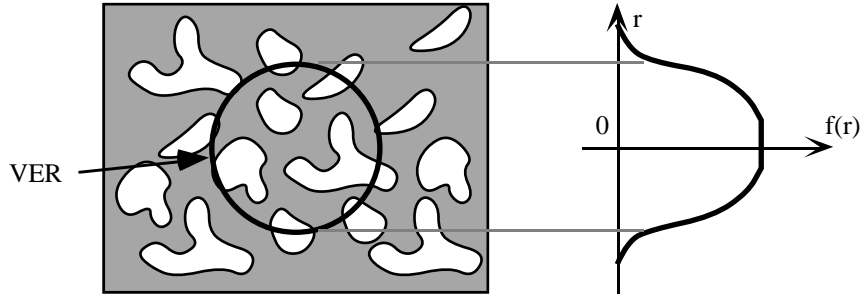


Figure I-25 : La fonction f qui définit le passage micro-macro

Nous pouvons alors poser par exemple :

$$C_{macro}(\vec{r}) = \frac{1}{\phi} \int_{\vec{r} \in V_p} C(\vec{r} \otimes f(\vec{r} - \vec{r})) d^3 r \quad (\text{I-57})$$

$$\vec{J}_{macro}(\vec{r}) = \frac{1}{\phi} \int_{\vec{r} \in V_p} \vec{j}(\vec{r} \otimes f(\vec{r} - \vec{r})) d^3 r \quad (\text{I-58})$$

Les intégrales courent uniquement dans l'espace poral V_p . Nous cherchons ensuite à trouver des relations qui relient \vec{J}_{macro} et C_{macro} . Nous pouvons en premier lieu nous appuyer sur la loi de Fick macroscopique présentée en début de chapitre :

$$\vec{J}_{macro} = -D_0 \left(\frac{1}{\tau} \right) \vec{\nabla} C_{macro} \quad (\text{I-59})$$

où nous rappelons que $\left(\frac{1}{\tau} \right)$ est le tenseur de tortuosité. Nous insistons cependant ici sur le fait que nous sortons cette loi de son cadre stricte de validité, à savoir le transport en régime stationnaire. Nous cherchons ensuite à écrire l'équivalent d'une loi de conservation de la masse. En tenant compte qu'à l'équilibre, la quantité de traceur dans un volume V de la taille du VER est :

$$\int_{\vec{r} \in V \cap V_p} C(\vec{r}) d^3 r + \int_{\vec{r} \in S} A_{eq}(C(\vec{r})) d^2 r \approx \phi V \left(C_{macro} + \frac{s}{\phi} \times A_{eq}(C_{macro}) \right) \quad (\text{I-60})$$

avec S l'interface solide-pore dans ce volume et s la surface spécifique du matériau, nous pouvons écrire à l'échelle macroscopique une équation de bilan de matière :

$$\phi \frac{\partial}{\partial t} \left(C_{macro} + \frac{s}{\phi} \times A_{eq}(C_{macro}) \right) + \text{div}(\phi \vec{J}_{macro}) = 0 \quad (\text{I-61})$$

soit

$$\phi R(C_{macro}) \frac{\partial C_{macro}}{\partial t} = -\text{div}(\phi \vec{J}_{macro}) \quad (\text{I-62})$$

avec R un facteur dit 'facteur de retard' défini par :

$$R(C_{macro}) = 1 + \frac{s}{\phi} \times \frac{dA_{eq}}{dC}(C_{macro}) \quad (\text{I-63})$$

Un regroupement des équations (I-59) et (I-62) fournit alors la loi de transport macroscopique recherchée :

$$\phi R(C_{macro}) \frac{\partial C_{macro}}{\partial t} = \text{div} \left[\phi \left(\frac{1}{\tau} \right) D_0 \vec{\nabla} C_{macro} \right] \quad (\text{I-64})$$

Pour un matériau homogène, isotrope, en l'absence d'adsorption, et en supposant D_0 constant, elle se simplifie en :

$$\frac{\partial C_{macro}}{\partial t} = \frac{D_0}{\tau} \Delta C_{macro} \quad (\text{I-65})$$

Nous retrouvons donc une forme très proche de la deuxième loi de Fick microscopique, à la différence que D_0 se retrouve ici réduit de la tortuosité τ . Que l'on considère les équations (I-64) ou (I-65), τ apparaît donc comme une clef de voûte de la description du transport à l'échelle macroscopique. La manière dont cette loi a été dérivée est cependant critiquable sur un point essentiel : il s'agit d'une loi d'évolution, donc par essence dédiée à décrire des régimes instationnaires. Or les équations (I-59) et (I-60) sur lesquelles elle s'appuie décrivent des états de concentrations stationnaires. Nous sommes donc en droit de nous poser des questions quant à son bien fondé. Dans quels cas et au prix de quelles approximations peut-elle effectivement s'appliquer ? En dehors de ce cadre d'application, d'autres lois peuvent-elles être proposées ?

Les travaux sur la diffusion moléculaire à l'échelle macroscopique sont essentiellement de deux types :

- ceux qui ne cherchent pas à remettre en cause cette loi de Fick macroscopique instationnaire, et se focalisent uniquement sur le problème de l'estimation de la tortuosité du matériau.

- ceux qui visent en partant des équations de transport microscopiques instationnaires à proposer ou justifier des lois de transport (loi de Fick ou lois alternatives) faisant intervenir des grandeurs macroscopiques. Dans notre contexte de compréhension des mécanismes de changement d'échelle, ce sont surtout ces deuxièmes approches qu'il nous importe d'examiner en détail.

3.3 Estimer la tortuosité

Différents travaux théoriques se rapportent de manière directe ou indirecte à l'étude de la tortuosité dans les matériaux poreux homogènes :

- Des études empiriques qui ont permis sur la base d'un grand nombre de données d'expériences de faire apparaître au sein de certaines familles de matériaux des lois de puissance entre tortuosité et porosité, cataloguées sous le nom de lois d'Archie. Elles correspondent à certaines lois obtenues au plan théorique pour des modèles de percolation. Néanmoins, trop liées à un matériau ou un réseau de percolation particulier, elles ne sont que de peu d'utilité pour prédire le tortuosité d'un système inconnu.

- Des travaux menés essentiellement dans le cadre de l'électromagnétisme statique, visant, à partir de la connaissance de la conductivité, de la perméabilité magnétique, ou de la constante diélectrique des divers constituants d'un matériau composite, à estimer la valeur effective de ces propriétés à l'échelle macroscopique du système. Les méthodes d'estimation s'appuient sur divers raisonnements 'types' (méthodes "directes", perturbatives, autocohérentes de milieux effectifs, ...), et prennent en compte des informations allant des simples fractions volumiques de chacun des constituants à des données plus précises, de type fonctions de corrélation, sur leur agencement spatial. L'analogie entre les équations microscopiques mises en jeu dans ces problèmes et les équations de la diffusion est complète. Néanmoins, la transposition de ces travaux au calcul de tortuosité pousse souvent ces approches dans leurs limites d'application. Ces méthodes sont en effet initialement destinées à des systèmes à contrastes de propriétés 'modérés', et les matériaux poreux, dans lesquels la matrice solide est totalement imperméable au traceur, constituent pour elles un cas extrême qu'elles ne sont pas toujours apte à bien traiter.

- Des travaux, également menés dans le cadre de l'électromagnétisme, visant, plutôt qu'à directement proposer une valeur de la propriété effective, à en donner un encadrement rigoureux. Les bornes sont obtenues par exploitation de propriétés mathématiques des équations microscopiques du transport (principes dits "variationnels"). Divers types d'encadrements existent, qui peuvent intégrer des informations sur l'isotropie et les corrélations dans le matériau, afin d'être aussi serrés que possible. Là encore, lorsqu'il s'agit de matériaux poreux, le terrible contraste de propriété entre la matrice solide et les pores fait que les bornes obtenues sont souvent de la forme $\tau_{inf} \leq \tau \leq +\infty$, où τ_{inf} est généralement de l'ordre de 1 (mais toujours supérieur ou égal à 1), et nous apprennent en fait très peu sur la tortuosité.

- Des études informatiques, travaillant à même la structure tridimensionnelle du matériau étudié, ou à défaut sur une modélisation 3D de celui-ci. Deux manières de procéder sont rencontrées :

- la simulation de transport en régime statique via la résolution de la loi de Fick à l'intérieur des pores au moyen de méthodes d'analyse numérique. Le but est alors de retrouver le coefficient de proportionnalité entre le gradient de concentration et le flux de traceur à l'échelle macroscopique.

- la simulation de dynamique Brownienne, c'est à dire la simulation de trajectoires individuelles de particules de traceur mues par agitation thermique. Ces simulations permettent, en anticipant sur la suite du manuscrit, d'estimer la tortuosité en suivant la cinétique avec laquelle une molécule s'éloigne statistiquement au cours du temps de son point de départ dans le réseau poreux.

L'approche informatique, bien que parfois très lourde à mettre en oeuvre, nous paraît néanmoins être l'approche actuellement la plus fiable pour estimer quantitativement la tortuosité lorsqu'on dispose d'un minimum d'information sur la structure du matériau étudié.

Ces diverses approches sont exposées et commentées plus longuement en Annexe I-B.

3.4 Forme des lois de transport macroscopiques

Nous faisons à présent un tour d'horizon détaillé des travaux validant ou remettant en cause l'écriture d'une loi macroscopique de transport sous la forme :

$$\frac{\partial C_{macro}}{\partial t} = \frac{D_0}{\tau} \Delta C_{macro} \quad (I-66)$$

3.4.1 Travaux empiriques et apports de la dispersion

La forme gaussienne de l'équation ci-dessus s'appuie sur des résultats décrivant des régimes stationnaires. Au niveau expérimental, il faut donc travailler en régime transitoire pour espérer en faire apparaître les défauts.

Les travaux concernant le transport macroscopique par 'pure' diffusion qui se focalisent sur les régimes transitoires sont peu nombreux par comparaison avec le transport par dispersion. Ce dernier correspond en effet à un plus grand nombre de cas pratiques, allant du transport de polluants dans des eaux de ruissellement aux déplacement d'espèces chimiques dans des lits catalytiques fluidisés en passant par la séparation des molécules par chromatographie. L'examen des travaux s'y rapportant s'avère instructif.

• Modèle de Coats et Smith

La quasi totalité des expériences de dispersion sont unidimensionnelles. Le principe du dispositif expérimental est le suivant. Le matériau poreux est renfermé dans une conduite à travers laquelle un écoulement de fluide est imposé. Un dispositif peut injecter sur demande pendant un instant très bref des pics concentrés de traceurs en $x = 0$. Un détecteur mesure en $x = L$ la concentration moyenne $C(L, t)$ de traceur au cours du temps sur toute la section de la conduite. $C(L, t)$ est dite 'courbe d'effluent'.

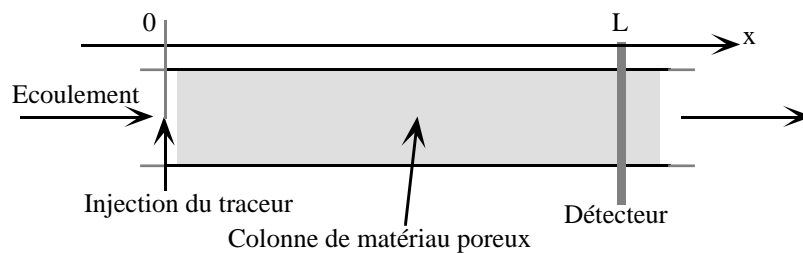


Figure I-26 : Dispersion de traceur : principe d'une mesure expérimentale de courbe d'effluent.

Un modèle unidimensionnel attribué à Lapidus et Amundson (1952) a été proposé pour décrire la dispersion à l'échelle macroscopique. En présence d'adsorption linéaire instantanée du traceur sur les parois matériau, il s'écrit :

$$R \frac{\partial C_{macro}}{\partial t} + \frac{v}{\phi} \frac{\partial C_{macro}}{\partial x} = \frac{D_{//}}{\phi} \frac{\partial^2 C_{macro}}{\partial x^2} \quad (I-67)$$

R est le facteur de retard qui prend en compte l'adsorption, v , dite encore vitesse de Darcy, est la densité de flux macroscopique de fluide porteur, et $D_{//}$ est appelé coefficient de dispersion longitudinal. Il est homogène à des $m^2 s^{-1}$ et rend compte de la vitesse de déformation du pic au cours du temps. C_{macro} est la concentration de traceur à l'intérieur des pores moyennée à l'échelle du VER. Pour une injection d'un Dirac de fluide en $x = 0$ à l'origine des temps, la résolution de cette équation donne :

$$C_{macro}(x, t > 0) = \sqrt{\frac{\phi R}{4\pi D_{//} t}} e^{-\frac{\phi R}{4D_{//} t} \left(x - \frac{v}{\phi R} t\right)^2} \quad (I-68)$$

Ce modèle qui 'transforme les pics de Dirac en gaussiennes' est lui même qualifié de 'modèle gaussien'.

Il a néanmoins été observé dans des expériences de dispersion que la courbe d'effluent pouvait devenir nettement asymétrique, avec en particulier la présence d'une 'queue' dans son sillage. Cette dispersion visiblement non-gaussienne est en désaccord avec le modèle de Lapidus et Amundson.

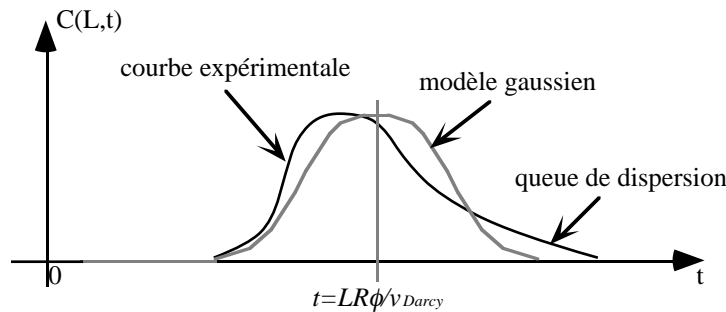


Figure I-27 : Exemple 1D de queue de dispersion. Dessin inspiré des courbes expérimentales de Deans (1963).

Les premières interprétations de cet effet sont dues à Deans (1963) et Coats et Smith (1964). Ils admettent qu'il faut dans cette expérience distinguer deux zones dans le réseau poreux. La première est une zone 'circulante', connectée, dans laquelle le champ de vitesse du solvant est important, et où le traceur est donc véritablement entraîné par l'écoulement. La deuxième est une zone 'stagnante', où l'écoulement du solvant est très faible, et où le traceur progresse exclusivement par diffusion. Un échange de traceur se produit entre les deux avec une cinétique du premier ordre. Coats et Smith (1964) proposent ainsi le modèle unidimensionnel macroscopique suivant qui sépare les deux types de porosité :

$$\begin{cases} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = -v \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{1//} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \frac{1}{t_0} (C_2 - C_1) \\ \phi_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{1}{t_0} (C_1 - C_2) \end{cases} \quad (I-69)$$

L'indice 1 se rapporte à la phase circulante et l'indice 2 à la phase stagnante. Les deux phases occupent des fractions volumiques ϕ_1 et ϕ_2 dans le matériau dont la porosité totale est donc : $\phi = \phi_1 + \phi_2$. C_1 et C_2 sont les concentrations moyennes (macroscopiques) de traceur à l'intérieur de chaque phase. v n'est pas à proprement parler la vitesse de Darcy de l'écoulement, mais les deux sont reliées par : $v = \frac{\phi_1}{\phi} v_{Darcy}$. t_0 est une constante homogène à un temps qui définit la cinétique d'échange entre les deux phases. $D_{1//}$ est le coefficient de dispersion gaussienne longitudinal dans la phase 1. Le modèle de Coats et Smith ne manipule donc pas un, mais 2 champs de concentration qui existent simultanément en chaque point du matériau à l'échelle macroscopique.

La principale différence entre les auteurs utilisant ce modèle vient de l'interprétation physique donnée à la 'zone stagnante'. Coats et Smith (1964), considérant la dispersion dans un grès, suggèrent l'existence de pores 'cul de sac' ou de 'cavités en retrait' qui bordent le chemin d'écoulement du fluide. Skopp et Warrick (1974) assimilent la zone stagnante au fluide qui se trouve près de l'interface, et au niveau duquel le champ de vitesse est réduit par les forces visqueuses. Deans (1963) imagine quant à lui un matériau hiérarchisé constitué d'une matrice poreuse à 'petits pores', de faible perméabilité, au sein de laquelle se trouve un réseau de pores plus larges dans lesquels prend place l'écoulement. Plus prudents, Villermaux et Van Swaaij (1969) parlent simplement de 'domaines isolés'. Dans le cas d'un sol, Van Genuchten et Wierenga (1976) distinguent dans la zone stagnante des agrégats poreux de faible perméabilité en contact direct avec l'eau en écoulement, des poches de fluide en retrait par rapport au chemin d'écoulement, et la matrice poreuse en contact avec ces poches.

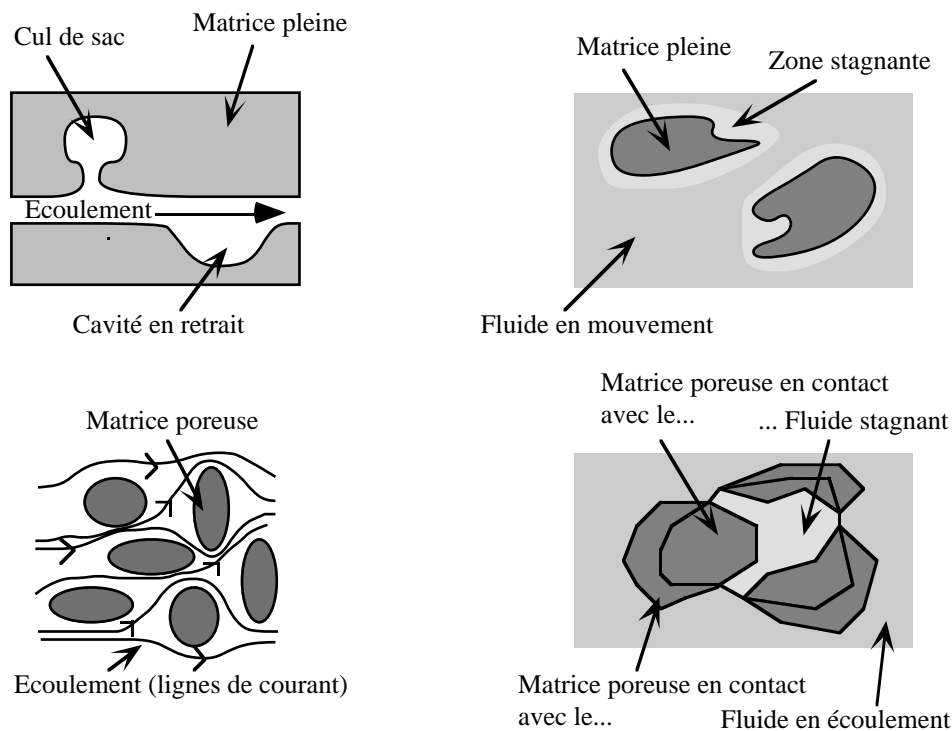


Figure I-28 : Quatre conceptions de la zone stagnante. De gauche à droite et de haut en bas : Coats et Smith (1964), Skopp et Warrick (1974), Deans (1963), Van Genuchten et Wierenga (1976)

Dans le cas de matériaux du type 'tas de grains poreux' ou 'matrice poreuse fissurée', il est d'usage de désigner les pores de la matrice sous le terme de **micropores**, et les espaces entre les grains ou dans les fissures sous celui de **macropores**. Cette dénomination ne doit cependant pas être confondue avec la terminologie officielle (micro-méso-macropores) concernant les pores de taille inférieure à 1 micron. Micropores et macropores correspondent ici respectivement aux phases stagnante et circulante, sans regard de leur taille réelle.

De nombreuses variantes sont rencontrées dans l'écriture des équations de Coats et Smith. Deans (1963) ne place pas de terme de dispersion dans la première ligne. Van Genuchten et Wierenga (1976) tiennent compte d'adsorption instantanée en mettant un facteur de retard devant le membre de gauche de chaque équation. Plus récemment, Bai et Elsworth (1995) ont suggéré que malgré le contraste de perméabilité entre macropores et micropores, un écoulement avec dispersion pouvait également exister dans les micropores, et écrivent ainsi :

$$\begin{cases} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{1//} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \frac{1}{t_0} (C_2 - C_1) \\ \phi_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} = -v_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} + D_{2//} \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + \frac{1}{t_0} (C_1 - C_2) \end{cases} \quad (\text{I-70})$$

• Modèles à un continuum branché sur un modèle continu

Sans critiquer sur le principe le découpage micropores-macropores, certains travaux remettent en cause la cinétique d'échange d'ordre 1 utilisée par le modèle de Coats et Smith. Certains auteurs pensent en effet que la nature tridimensionnelle de la diffusion dans les zones microporeuses peut avoir des manifestations plus complexes à l'échelle macroscopique.

Skopp et Warrick (1974) proposent ainsi pour décrire un sol le modèle unidimensionnel suivant :

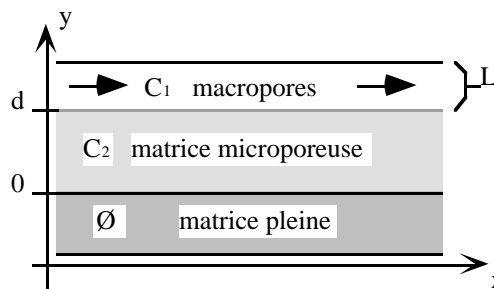


Figure I-29 : Schéma de principe du modèle de Skopp et Warrick (1974)

$$\begin{cases} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = -v \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{D_2}{L} \left(\frac{\partial C_2}{\partial y} \right)_{y=d} & x \in]-\infty, +\infty[\\ \phi^* \frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial y^2} & 0 \leq y \leq d \end{cases} \quad (\text{I-71})$$

La concentration C_1 à l'échelle macroscopique dans les macropores n'est fonction que de x . ϕ_1 est la porosité correspondant à ces macropores. C_2 est la concentration dans une couche de matériau microporeux d'épaisseur d et de porosité ϕ^* . Elle est fonction de x et de y . De ce point de vue, le modèle est 1D pour C_1 , et 2D pour C_2 . Dans les micropores, la diffusion s'effectue exclusivement selon y avec un coefficient de diffusion effectif D_2 . Micropores et macropores échangent de la matière par diffusion au niveau de la surface $y = d$. Aux équations ci dessus s'ajoutent les deux conditions aux limites :

$$\left(\frac{\partial C_2}{\partial y} \right)_{y=0} = 0 \quad (\text{I-72})$$

$$C_2(x, y = d) = \alpha C_1(x) \quad (\text{I-73})$$

La première est une condition de flux nul au contact de la matrice pleine, et la deuxième une condition de continuité de la concentration, avec α un coefficient de partition. En régime moléculaire, $\alpha = 1$. Ce modèle a été repris indépendamment par Correa et al. (1987) qui ont ajouté un terme de dispersion dans les macropores, et plus récemment par Chen et Li (1997), qui, considérant le transport de traceur radioactifs, ont ajouté une adsorption linéaire instantanée dans les micropores, ainsi qu'un terme de relaxation dans les micro et les macropores permettant de tenir compte de la désintégration progressive du traceur.

Une subtilité de ce type de modèle est la signification de la dimension d'espace y . Cette dimension ne compte pas parmi les coordonnées du matériau à l'échelle macroscopique. Il faut la concevoir comme une dimension supérieure à la dimension du problème qui permet en chaque point de l'échelle macroscopique de connecter les macropores à un continuum de problèmes de diffusion 1D dans les micropores.

Un modèle unidimensionnel antérieur dû à Kubin (1965) utilise la même idée pour décrire la dispersion dans l'empilement de grains poreux d'une colonne de chromatographie. Les macropores n'y sont plus couplés à un continuum de problèmes de diffusion 1D, mais à un continuum de sphères microporeuses :

$$\begin{cases} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = -v \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{1//} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - 4\pi R^2 n_s D_2 \left(\frac{\partial C_2}{\partial r} \right)_{r=R} \\ \phi_s \frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \left(\frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_2}{\partial r} \right) \end{cases} \quad 0 \leq r \leq R \quad (\text{I-74})$$

Le milieu réel est une suspension de sphères, de diamètre R , de porosité intrinsèque ϕ_s , dans lesquelles le traceur diffuse avec un coefficient de diffusion D_2 qui intègre déjà leur tortuosité interne. n_s est le nombre de sphères par unité de volume. $4\pi R^2 n_s$ est donc la 'surface de sphères' par unité de volume macroscopique.

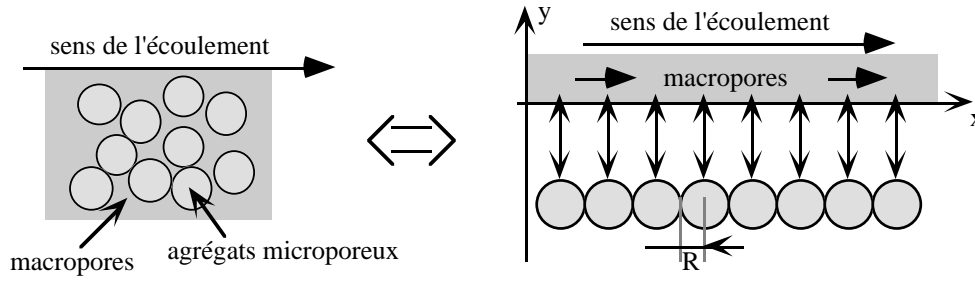


Figure I-30 : Schéma de principe du modèle de Kubin

Dans le modèle, chaque sphère est raccordée de manière ponctuelle à la macroporosité. On suppose que le problème de diffusion dans les sphères est à symétrie sphérique, de sorte que la concentration C_2 dans la sphère ne soit fonction que de la coordonnée radiale r , de la coordonnée macroscopique x , et du temps t . Les conditions aux limites dans chaque sphère sont :

$$\left(\frac{\partial C_2}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (\text{I-75})$$

$$C_2(x, r = R) = \alpha C_1(x) \quad (\text{I-76})$$

avec α le coefficient de partition entre micropores et macropores.

Kucera (1965) a proposé une version 'enrichie' de ce modèle où est prise en compte une adsorption linéaire avec une cinétique d'ordre 1 à l'intérieur des grains, et où l'équilibre instantané (I-76) entre les macropores et la surface des sphères est remplacé par un échange du premier ordre :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = -v \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{1//} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - 4\pi R^2 n_s H(\alpha C_1 - C_2(r = R)) \\ D_2 \left(\frac{\partial C_2}{\partial r} \right)_{r=R} = H(\alpha C_1 - C_2(r = R)) \\ \phi_s \frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \left(\frac{\partial^2 C_2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_2}{\partial r} \right) + \frac{s_s}{t_2} (A - K_s C_2) \quad 0 \leq r \leq R \\ \frac{\partial A}{\partial t} = -\frac{1}{t_2} (A - K_s C_2) \\ \left(\frac{\partial C_2}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{I-77})$$

Les notations nouvelles par rapport au modèle de Kubin sont :

A : nombre de molécules de traceur adsorbées par unité de surface sur la surface interne des micropores

s_s : surface spécifique des sphères microporeuses

K_s : constante d'équilibre d'adsorption linéaire dans les micropores

t_2 : temps réglant la cinétique d'adsorption-désorption dans les micropores

H : constante homogène à une vitesse réglant la cinétique d'échange micropores-macropores

Ce dernier modèle, dit de 'Kubin et Kucera', possède lui aussi ses variantes. Lafolie et al. (1997), toujours dans le contexte de la chromatographie, font apparaître explicitement dans le modèle une 'couche stagnante' qui fait tampon entre les micro et les macropores. Dans leur revue, Sardin et al. (1991) dénombrent trois options de modélisation du comportement des agrégats sphériques, selon que l'adsorption dans les micropores soit prise instantanée ou avec une cinétique d'ordre 1, et selon que la concentration à l'intérieur des sphères soit prise uniforme à tout instant ou obéisse à une équation de diffusion.

• **Multiplication des niveaux de porosité**

Dans le cadre de la dispersion, la tendance actuelle d'évolution des modèles empiriques est à l'augmentation du nombre de niveaux de porosité. Les motivations sont essentiellement la prise en compte de diverses conditions de transport selon le niveau considéré. Gwo et al. (1995) proposent pour la description du transport de matière dans un sol insaturé de travailler avec trois niveaux de porosité superposés, appelés micro, méso, et macropores, qui échangent de la matière entre eux et qui possèdent chacun une loi de transport interne dont la nature varie en fonction de la teneur en eau du sol -ils parlent dans ce cas de modèle de 'régions'-. Bai et Roegiers (1997), dans le contexte du transport de polluants dans les sols saturés, construisent un modèle hybride à 3 niveaux, où macropores et mésopores échangent de la matière avec une cinétique du premier ordre -comme dans le modèle de Coats et Smith (1964)-, où les macropores sont le siège d'écoulements avec dispersion et les mésopores, d'écoulement sans dispersion. Les micropores sont quant à eux modélisés sous forme de sphères connectées à la mésoporosité comme dans le modèle de Kubin (1965). La même tendance de complexification des modèles s'observe également vis à vis de l'étude de l'écoulement pur (Bai et al., 1993, Ray et al., 1997).

En revenant dans le cadre strict de la dispersion, Sardin et al. (1991) traitent deux cas de modélisation extrêmes. Chacun inclut un nombre infini de zones, soit en série, soit en parallèle, dans lesquelles aucun transport proprement dit n'a lieu, mais qui agissent comme des lieux de stockage de matière le long de la macroporosité circulante.

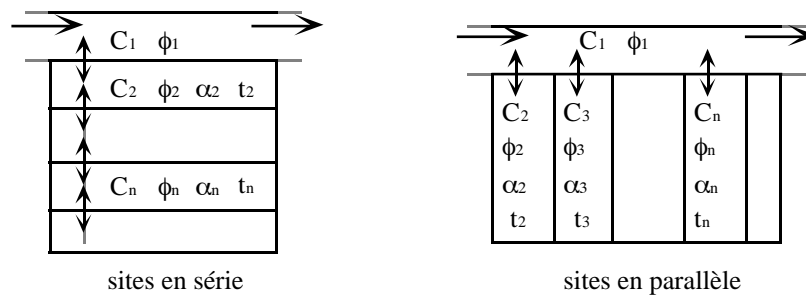


Figure I-31 : Les deux modèles extrêmes considérés par Sardin et al. (1991)

La zone 1 continue à désigner la macroporosité. Elle est le lieu d'un écoulement du fluide avec dispersion hydrodynamique. Chaque zone i représente une fraction volumique ϕ_i du matériau. Les coefficients de partition α_i définissent à l'équilibre les états relatifs de concentration C_i entre une zone et sa zone immédiatement supérieure.

Les constantes de temps t_i fixent la cinétique des transferts de traceur d'une zone à l'autre dans les situations hors d'équilibre.

Ainsi, le modèle en série s'écrit :

$$\begin{cases} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = -v \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{1//} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \frac{C_2 - \alpha_2 C_1}{t_2} \\ \phi_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{C_{i+1} - \alpha_{i+1} C_i}{t_{i+1}} - \frac{C_i - \alpha_i C_{i-1}}{t_i} \quad i \geq 2 \end{cases} \quad (\text{I-78})$$

et le modèle en parallèle :

$$\begin{cases} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = -v \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_{1//} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \sum_{i=2}^{+\infty} \frac{C_i - \alpha_i C_1}{t_i} \\ \phi_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{C_i - \alpha_i C_1}{t_i} \quad i \geq 2 \end{cases} \quad (\text{I-79})$$

• Légitimité des modèles

Devant la surenchère à la multiplicité des niveaux de porosité et à la complexité des modèles, Sardin et al. (1991) s'interrogent sur l'intérêt pratique de telles démarches. Le principal effet d'ajouter des niveaux de porosité est en fait d'augmenter le nombre de paramètres décrivant le système. Les modèles correspondants deviennent ainsi particulièrement malléables, de sorte que n'importe lequel d'entre eux sait rendre compte d'une courbe d'effluent particulière. Le danger est cependant que les paramètres obtenus, loins d'être des caractéristiques intrinsèques du matériau, soient fortement tributaires de l'expérience sur laquelle ils ont été ajustés.

Dans cet ordre d'idée, Nkedi-Kizza et al. (1983) ont utilisé le modèle de Coats et Smith pour interpréter des courbes d'éluion de divers traceurs à travers un échantillon de sol argileux pour diverses vitesses d'écoulement. Ils ont remarqué que ce modèle permettait de bons ajustement des courbes expérimentales lorsque chaque expérience était considérée indépendamment des autres, mais que certains paramètres comme la constante cinétique d'échange entre les deux phases fluctuaient fortement et sans logique apparente d'un ajustement à un autre lorsqu'ils regroupaient les résultats. De même, Skopp et Warrick (1974), appliquant leur propre modèle au même type d'expériences, ont observé un phénomène similaire vis à vis des valeurs ajustées de l'épaisseur de la couche microporeuse du modèle, avec des différences de presque un facteur 10 d'une expérience à l'autre, sans doute faute d'avoir voulu inclure dans leur modèle un terme de dispersion au niveau des macropores. Lafolie et al. (1997) font des remarques analogues avec leur modèle modifié de Kubin et Kucera.

Plusieurs expérimentateurs (Gauthier et al., 1988, Gist et al., 1990, Magnico et al., 1993) ont en outre suggéré que grand nombre de travaux sur la dispersion pouvaient être biaisés par le fait que les distorsions des courbes d'effluent pouvaient parfois n'être dues qu'à des inhomogénéités de l'échantillon à l'échelle macroscopique, et que les modèles qui ne travaillaient qu'à une échelle proche de l'échelle microscopique étaient dans ce cas naturellement voués à l'échec. Hulin et Plona (1989, cités par Magnico et al., 1992) ont d'ailleurs montré comment, par un expérience dite "d'écho de traceur", les deux contributions macro et micro pouvaient être séparées expérimentalement.

Sardin et al. (1991) concluent sur le fait qu'un modèle ne sera jamais satisfaisant s'il n'est pas le reflet fidèle des mécanismes de transport dans le matériau. Des travaux expérimentaux récents montrent d'ailleurs un souci de croiser les résultats d'expériences très différentes pour asseoir ou réfuter la légitimité d'un modèle. Dans cet esprit, Lafolie et al. (1997), dont le matériau d'étude était un gel de billes de silices, ont cherché préalablement à l'expérience de dispersion à mesurer spécifiquement la cinétique d'échange entre micropores et macropores. De même, Gwo et al. (1998) ont utilisé des résultats divers de caractérisation expérimentale pour estimer a priori la majorité des paramètres d'un modèle à double porosité avec lequel ils souhaitaient décrire la dispersion dans un sol fracturé.

Notons enfin qu'un système très complexe peut avoir parfois un comportement très simple, et qu'il est en particulier démontré pour les approches du type 'sites en parallèles' -dont le modèle de Coats et Smith est un cas particulier- que celles-ci deviennent équivalentes au modèle gaussien dans la limite des temps longs (Homentcovschi et al., 1998). Selon l'échelle de temps considérée, les raffinements de modèles peuvent donc s'avérer superflus.

• Application au problème de la diffusion

Le travail de développement de modèles empiriques que nous venons d'exposer dans le cadre de la dispersion ne connaît pas la même richesse en ce qui concerne le transport macroscopique par diffusion moléculaire 'pure'.

L'expérience classique de diffusion macroscopique est en effet du type suivant :

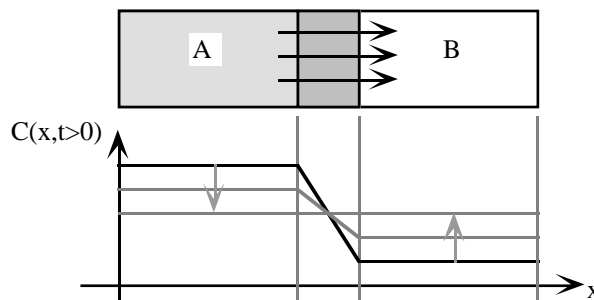


Figure I-32 : Expérience type de diffusion macroscopique.

Le matériau poreux sépare deux réservoirs A et B. Un traceur est injecté dans le réservoir A, et se met alors à diffuser progressivement à travers l'échantillon vers le réservoir B. Les concentrations dans les réservoirs A et B sont mesurées régulièrement, et c'est la cinétique avec laquelle elles viennent à s'équilibrer qui renseigne sur la diffusion dans le matériau. La porosité de ce dernier est en général assez faible vis à vis du volume des réservoirs ; à tout moment de l'expérience, il est ainsi possible d'assimiler le transport par diffusion dans le matériau à un transport en régime stationnaire. L'expérience ne permet donc finalement qu'une mesure du coefficient de diffusion macroscopique de l'échantillon, et reste en particulier très peu sensible à tout effet transitoire qui pourrait remettre en cause la loi de Fick instationnaire. C'est ainsi que tous les travaux que nous avons rencontrés qui procèdent de cette manière (Kim et al., 1987, Bourke et al., 1993), même sans nécessairement présupposer le régime stationnaire établi et les concentrations équilibrées dans les réservoirs (Cousin, 1996), semblent tous se satisfaire de l'écriture de cette loi localement dans le matériau.

Le même dispositif expérimental a également été utilisé de sorte à solliciter le matériau de façon beaucoup plus 'transitoire'. Dogu et Smith (1975) ont ainsi étudié la diffusion de l'hélium gazeux à travers un empilement de grains d'alumine poreuse avec une technique qui consisterait ici à ne placer du traceur dans le réservoir A que pendant un bref instant, et de regarder combien de temps est nécessaire pour que ce 'pic' de traceur apparaisse dans le réservoir B. Auriault et Lewandowska (1997a) ont suivi la diffusion de $NaCl$ dans un dispositif modèle en Plexiglas saturé en eau en supprimant le réservoir B, et en mesurant au cours du temps la vitesse à laquelle le traceur quitte le réservoir A pour envahir le matériau. Francy et François (1998) ont étudié la diffusion d'ions chlorures dans des mortiers dans une expérience similaire, où après un temps donné d'expérience, le matériau est découpé et analysé de sorte à connaître le profil de concentration de traceur à l'intérieur de celui-ci.

Hashimoto et al. (1976), reprenant à leur compte le travail de Dogu et Smith (1975), ont suggéré -sur des bases certes purement théoriques- dans le cadre d'un modèle à double porosité de type Kubin-Kucera que des écarts à la loi de Fick étaient susceptibles d'apparaître dans de telles expériences. Néanmoins, au plan expérimental, la validité de la loi de Fick n'a à nouveau été mise en défaut par aucun des auteurs ci-dessus. Il semblerait donc que dans la plupart des cas, une description du matériau poreux à partir de ses seules porosité, coefficient de diffusion macroscopique, et facteur de retard soit suffisante.

Sur ce point, un travail fait cependant figure d'exception dans notre bibliographie : celui de Lever et al. (1985). C'est en fait le seul que nous ayons rencontré qui rapporte une observation expérimentale claire d'effets 'non Fickiens' dans l'expérience macroscopique classique à deux chambres. Les auteurs font diffuser des ions iodures à travers des échantillons rocheux saturé en eau (granites et grès). Cependant, au lieu de s'intéresser à l'équilibrage des concentrations entre les réservoirs A et B, ils suivent uniquement l'évolution de la concentration dans le réservoir B dans les tout premiers temps de l'expérience. C'est au niveau de ces temps très courts qu'ils constatent alors des phénomènes qui sortent du cadre de la loi de Fick macroscopique.

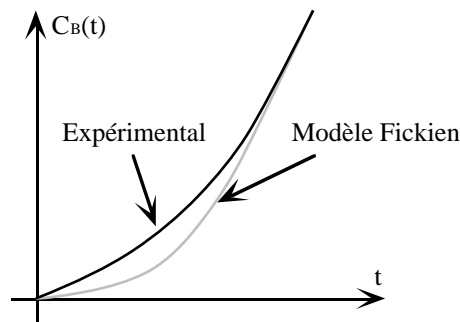


Figure I-33 : Résultat type des expériences de Lever et al. (1985)

Ils suggèrent que ces différences sont dues à la présence de fissures 'cul de sac' qui bordent le chemin du traceur à travers la roche, sans mener nulle part. Se basant sur le modèle de Coats et Smith, Lever et al. proposent en annulant la vitesse de Darcy un modèle de diffusion à double porosité :

$$\begin{cases} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \frac{1}{t_0} (C_2 - C_1) \\ \phi_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{1}{t_0} (C_1 - C_2) \end{cases} \quad (\text{I-80})$$

La phase 1 représente la porosité dans laquelle un flux de diffusion notable existe, et la phase 2 une porosité en retrait qui joue uniquement de rôle de zones de stockage pour le traceur. D_1 est un coefficient de diffusion macroscopique dans la phase 1. Il s'exprime en fonction du coefficient de diffusion moléculaire D_0 du traceur dans l'eau et de la tortuosité du matériau selon (voir Annexe VI) :

$$D_1 = \frac{D_0}{\tau} (\phi_1 + \phi_2) \quad (\text{I-81})$$

L'interprétation que les auteurs font de leurs expériences conclut dans toutes les roches testées à la présence de fissures 'cul de sac' dont la longueur est parfois du même ordre de grandeur que l'épaisseur des échantillons. Il serait donc possible que les auteurs aient travaillé en dessous de la taille des VER, ce qui invaliderait simultanément le cadre d'interprétation utilisé. Néanmoins, l'exemple de leur travail semble ouvrir une brèche vis à vis de la possibilité d'observations ultérieures d'effet non-Fickiens.

• Conclusion

En matière de transport par diffusion en milieu poreux, les effets non-Fickiens 'macroscopiques', bien que prédits au plan théorique, semblent être jusqu'à maintenant restés rares d'observation. Le travail de Lever et al. nous semble sur ce point intéressant dans le sens où il prouve qu'il est en fait possible d'observer ces effets, mais qu'il ne suffit pas pour cela de solliciter le matériau de manière instationnaire, et qu'il faut surtout savoir s'intéresser aux bonnes échelles de temps et mesurer le comportement du système au bon endroit.

Actuellement, ce manque d'observation des phénomènes non-Fickiens fait que le travail de modélisation du transport par diffusion à l'échelle macroscopique sur des bases empiriques reste peu développé. L'exemple de Hashimoto et al. et de Lever et al. montre néanmoins que les modèles établis pour le transport par dispersion constituent une vaste réserve de 'modèles potentiels' susceptibles, au prix de quelques adaptations minimales, de fournir le cas échéant des alternatives à la loi de Fick.

3.4.2 Développements asymptotiques

Nous quittons à présent les démarches empiriques pour nous concentrer sur des approches purement théoriques du transport par diffusion.

• Principes de la méthode

La méthode des développements asymptotiques recherche à partir de la seule donnée des équations de transport à l'échelle microscopique à établir la forme des lois de transport à l'échelle macroscopique. Son hypothèse centrale est la séparation des échelles. L étant une longueur caractéristique du problème -macroscopique- à résoudre, et l une longueur caractéristique de l'échelle microscopique, il faut que :

$$\varepsilon = \frac{l}{L} \ll 1 \quad (\text{I-82})$$

Deux variables d'espace sont alors utilisées. La première, notée \vec{x} , est le vecteur position à l'échelle macroscopique. La deuxième, $\vec{y} = \vec{x} / \varepsilon$, représente le même vecteur position, mais 'adapté' à l'échelle microscopique. Les points de départ de la méthode des développements asymptotiques à double échelle sont :

1 - de réécrire tous les champs inconnu du problème comme fonction de \vec{x} et de \vec{y} , où les deux variables sont considérées comme indépendantes. Par exemple, pour le champ de concentrations :

$$C(\vec{x}) \rightarrow C(\vec{x}, \vec{y}) \quad (\text{I-83})$$

Ceci conduit également à transformer l'opérateur de dérivation spatiale :

$$\vec{\nabla}_{\vec{x}} C(\vec{x}) \rightarrow \left(\vec{\nabla}_{\vec{x}} + \frac{1}{\varepsilon} \vec{\nabla}_{\vec{y}} \right) C(\vec{x}, \vec{y}) \quad (\text{I-84})$$

2 - de considérer que les champs inconnus peuvent être développés en puissances de ε selon :

$$C = C^0 + \varepsilon C^1 + \varepsilon^2 C^2 + \dots \quad (\text{I-85})$$

Le processus d'homogénéisation consiste, en injectant le développement (I-85) dans les équations microscopiques, puis en regroupant les termes de même ordre en ε , à produire un ensemble d'équations pour le champ C^0 qui sera alors assimilé au champ macroscopique dans la limite des petits ε . Cette méthode a été mise en oeuvre dans une série d'articles pour examiner divers types de transport dans les matériaux composites et/ou poreux : transport de chaleur (Auriault, 1983, Auriault et Royer, 1993), écoulement (Auriault, 1991), diffusion avec et sans adsorption (Auriault et Lewandowska, 1993a, 1995, 1997b) et dispersion (Auriault et Lewandowska, 1993b, 1996, Lydzba et Auriault, 1996). Dans ces travaux, la méthode est appliquée à des matériaux périodiques.

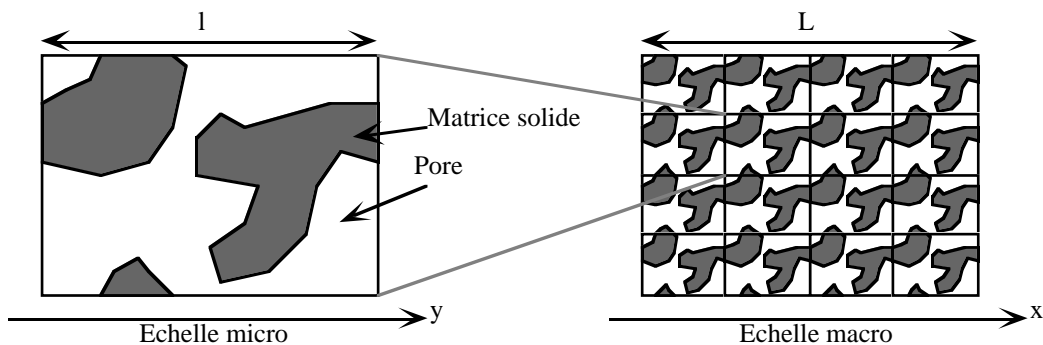


Figure I-34 : Les échelles micro et macro en homogénéisation périodique.

Le processus de transport est déclaré homogénéisable si les deux conditions suivantes peuvent être satisfaites (Auriault, 1991) :

- les équations qui régissent les champs d'ordre 0 ne dépendent pas des conditions aux limites du problème macroscopique -ce qui signifie qu'il s'agit réellement de lois intrinsèques au matériau-

- à tous les ordres du développement, les champs sont périodiques vis à vis de la variable microscopique \vec{y} .

Outre les échelles de longueur, une autre grandeur importante du problème est l'échelle de temps T sur laquelle est observée le processus de transport. Il apparaît qu'elle influe considérablement sur la forme macroscopique des lois de transport, jusqu'à décider si le problème est homogénéisable ou non.

• Diffusion avec adsorption linéaire

Auriault et Lewandowska (1993a), ont considéré un modèle microscopique que nous simplifions ici en rétablissant l'isotropie du coefficient de diffusion moléculaire dans le solvant. Les équations microscopiques prises en compte sont :

En tout point intérieur aux pores, la loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} - D_0 \Delta C = 0 \quad (\text{I-86})$$

A l'interface pore-solide, la loi d'adsorption linéaire instantanée :

$$D_0 \vec{\nabla} C \cdot \vec{n} = K_s \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{I-87})$$

Ils introduisent les deux variables micro et macro, et ils définissent les variables adimensionnelles :

$$\vec{x} \otimes \frac{\vec{x}}{l}, \quad \vec{y} \otimes \frac{\vec{y}}{l}, \quad t \otimes \frac{t}{T} \quad (\text{I-88})$$

Les équations de transport deviennent :

$$\frac{l^2}{D_0 T} \frac{\partial C}{\partial t \otimes} = \sum_{i=1,2,3} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2 \otimes} + \frac{2}{\varepsilon} \frac{\partial^2 C}{\partial x_i \otimes \partial y_i \otimes} + \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\partial^2 C}{\partial y_i^2 \otimes} \right) \quad (\text{I-89})$$

$$\vec{n} \cdot \left(\vec{\nabla}_{\vec{x} \otimes} + \frac{1}{\varepsilon} \vec{\nabla}_{\vec{y} \otimes} \right) C = \frac{l K_s}{D_0 T} \frac{\partial C}{\partial t \otimes} \quad (\text{I-90})$$

Il apparaît ainsi clairement deux nombres adimensionnels qui conditionnent le problème d'homogénéisation :

$$P = \frac{l^2}{D_0 T} \quad Q = \frac{l K_s}{D_0 T} \quad (\text{I-91})$$

Auriault et Lewandowska (1993a) ont discuté de l'homogénéisabilité du système et de la forme des lois de transport macroscopiques en fonction de l'ordre de grandeur de P et Q . (Q est aussi dit nombre de Damköhler.)

Q	P	$O(\varepsilon)$	$O(\varepsilon^2)$	$P \leq O(\varepsilon^3)$
$O(\varepsilon)$	\emptyset	\emptyset	\emptyset	\emptyset
$O(\varepsilon^2)$	\emptyset	\emptyset	I	III
$Q \leq O(\varepsilon^3)$	\emptyset	\emptyset	II	IV

Tableau I-3 : Loi de transport applicable en fonction de P et Q . Les nombres en chiffres romains se réfèrent aux équations ci-dessous. Le symbole \emptyset signifie que le problème n'est pas homogénéisable.

Dans les situations homogénéisables, il apparaît que C^0 n'est fonction que de la variable macroscopique \bar{x} . Selon les situations, 4 lois de transport différentes sont rencontrées pour C^0 qui induisent les **lois macroscopiques** suivantes :

$$\text{I : } (\phi + sK_s) \frac{\partial C}{\partial t} = \sum_{i,j=1,2,3} D_{ij}^* \frac{\partial C}{\partial x_i \partial x_j} + O(\varepsilon) \quad (\text{I-92})$$

$$\text{II : } \phi \frac{\partial C}{\partial t} = \sum_{i,j=1,2,3} D_{ij}^* \frac{\partial C}{\partial x_i \partial x_j} + O(\varepsilon) \quad (\text{I-93})$$

$$\text{III : } sK_s \frac{\partial C}{\partial t} = \sum_{i,j=1,2,3} D_{ij}^* \frac{\partial C}{\partial x_i \partial x_j} + O(\varepsilon) \quad (\text{I-94})$$

$$\text{IV : } 0 = \sum_{i,j=1,2,3} D_{ij}^* \frac{\partial C}{\partial x_i \partial x_j} + O(\varepsilon) \quad (\text{I-95})$$

\underline{D}^* est un tenseur homogène à un coefficient de diffusion obtenu de la manière qui suit. Dans les cas homogénéisables, il vient au deuxième ordre le plus faible en ε :

$$\text{dans les pores} \quad \sum_{i=1,2,3} D_0 \frac{\partial C^1}{\partial y_i^2} = 0 \quad (\text{I-96})$$

$$\text{à l'interface} \quad D_0 \vec{n} \cdot (\vec{\nabla}_{\vec{y}} C^1 + \vec{\nabla}_{\vec{x}} C^0) = 0 \quad (\text{I-97})$$

Ceci se résout formellement selon :

$$C^1(\vec{x}, \vec{y}) = \vec{\chi}(\vec{y}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{x}} C^0(\vec{x}) \quad (\text{I-98})$$

$\vec{\chi}(\vec{y})$ est un '**opérateur de localisation**', périodique en \vec{y} , et de moyenne nulle, qui permet de connaître au premier ordre en ε l'état des concentration à l'échelle micro

en fonction du gradient de concentrations à l'échelle macro. Le déroulement normal de la méthode d'homogénéisation conduit alors à exprimer le tenseur de diffusion macroscopique selon :

$$\underline{\underline{D}}^* = \frac{\phi D_0}{\Omega_p} \left[\int_{\bar{y} \in \Omega_p} (\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\nabla}} \bar{\chi}(\bar{y})) d^3 y \right] \quad (\text{I-99})$$

où Ω_p représente le volume poreux dans une période du matériau, $\underline{\underline{I}}$ le tenseur identité et $\underline{\underline{\nabla}} \bar{\chi}$ le gradient du champ de vecteur $\bar{\chi}$ qui est lui aussi un tenseur d'ordre 2.

En remarquant que le flux moyen de traceur dans les pores à l'échelle microscopique vaut à l'ordre 0 en ε :

$$\begin{aligned} \langle \bar{j} \rangle(\bar{x}) &= -\frac{1}{\Omega_p} \int_{\bar{y} \in \Omega_p} D_0 (\bar{\nabla}_{\bar{y}} C^1 + \bar{\nabla}_{\bar{x}} C^0) d^3 y = -\frac{D_0}{\Omega_p} \left[\int_{\bar{y} \in \Omega_p} (\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\nabla}} \bar{\chi}(\bar{y})) d^3 y \right] \cdot \bar{\nabla}_{\bar{x}} C^0 \\ &= -\frac{1}{\phi} \underline{\underline{D}}^* \bar{\nabla}_{\bar{x}} C^0 \end{aligned} \quad (\text{I-100})$$

nous voyons que $\underline{\underline{D}}^*$ correspond bien à la définition traditionnelle d'un tenseur de diffusion qui relie à l'échelle macroscopique le flux de matière au gradient de concentration.

• Diffusion dans un milieu à double porosité

Une deuxième configuration de matériau poreux périodique a été étudiée dans (Auriault et Lewandowska, 1995). Le matériau est un composite fait de deux constituants poreux 1 et 2 occupant des fractions volumique α_1 et $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$. A l'échelle du VER du composite, chacun d'eux est supposé homogénéisable, et la diffusion y est décrite à l'aide de leurs porosités ϕ_1 et ϕ_2 et de leurs coefficients de diffusion macroscopiques D_1 et D_2 supposés isotropes. La phase 1 est connectée, et un fort contraste de propriétés de transport existe entre les phases 1 et 2, dans le sens où $D_1 \gg D_2$. A l'échelle microscopique du composite, qui est donc macroscopique vis à vis de chaque constituant, les équations de transport dans les matériaux 1 et 2 sont respectivement :

$$\phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \Delta C_1 \quad \phi_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \Delta C_2 \quad (\text{I-101})$$

C_1 et C_2 représentent les concentrations moyennes locales de traceur à l'intérieur des pores dans les milieux 1 et 2. Sur la surface de contact entre les 2 matériaux, de normale \bar{n} :

$$C_1 = C_2 \quad D_1 \bar{n} \cdot \bar{\nabla} C_1 = D_2 \bar{n} \cdot \bar{\nabla} C_2 \quad (\text{I-102})$$

Ces deux dernières équations imposent la continuité des concentrations (pas de coefficient de partition) entre les deux phases, et la continuité du flux de diffusion d'une phase à l'autre. Auriault et Lewandowska (1995) considèrent implicitement dans leur article que $\phi_1 = \phi_2$. Nous adaptons ici leurs résultats en nous contentant de les prendre du même ordre de grandeur que 1.

A chaque phase est associé un temps caractéristique :

$$T_1 = \frac{L^2}{D_1} \quad T_2 = \frac{l^2}{D_2} \quad (\text{I-103})$$

T_1 est le temps caractéristique nécessaire pour diffuser dans la phase 1 à l'échelle macro, et T_2 le temps de diffusion dans la phase 2 à l'échelle micro. Les nombres adimensionnels du problème sont :

- le rapport D_2 / D_1 , qui fixe en même temps le rapport T_1 / T_2 .
- les rapports T / T_1 et/ou T / T_2 entre le temps caractéristique du problème et les temps caractéristiques du système.

Le processus d'homogénéisation développe chacun des champs C_1 et C_2 en puissances de ε .

• Pour $D_2 / D_1 = O(\varepsilon^2)$, c'est à dire $T_1 \approx T_2$, et pour $T \approx T_1 (\approx T_2)$, on obtient une **loi de transport macroscopique 'à noyau mémoire'** (Auriault, 1983) :

$$(\alpha_1 \phi_1 + \alpha_2 \phi_2) \frac{\partial C}{\partial t} = \sum_{i,j=1,2,3} D_{ij}^* \frac{\partial^2 C}{\partial x_i \partial x_j} + \alpha_2 \phi_2 \int_{t \in -\infty}^t K(t-t') \frac{\partial^2 C}{\partial t'^2} dt' + O(\varepsilon) \quad (\text{I-104})$$

Le champ macroscopique considéré est la moyenne locale des champs d'ordre 0 C_1^0 et C_2^0 . Dans le cas présent, seul C_1^0 ne dépend que de \bar{x} . Ainsi :

$$C(\bar{x}) = \frac{1}{\alpha_1 \phi_1 + \alpha_2 \phi_2} \left(\alpha_1 \phi_1 C_1^0(\bar{x}) + \frac{\alpha_2 \phi_2}{\Omega_2} \int_{\bar{y} \in \Omega_2} C_2^0(\bar{x}, \bar{y}) d^3 y \right) + O(\varepsilon) \quad (\text{I-105})$$

Ω_2 représente le volume occupé par la phase 2 dans une période du composite. Le tenseur de diffusion \underline{D}^* est le tenseur de diffusion macroscopique d'un composite pour lequel le matériau 2 serait un matériau plein. Il est donné comme précédemment à partir d'un tenseur de localisation par la formule (I-99) lorsqu'on donne au fluide les propriétés effectives de la phase 1.

Le noyau mémoire $K(t)$ est la solution du problème suivant : on suppose qu'à l'origine des temps règne une concentration de valeur 1 en tout point de la phase 2. Si on maintient pour $t \geq 0$ une concentration nulle en tout point de la phase 1, tout en laissant diffuser le traceur normalement dans la phase 2, $K(t)$ représente la concentration moyenne de traceur dans la phase 2 au cours du temps. $K(t)$ vaut donc 1 à l'origine des temps, et décroît vers 0 quand le temps tend vers l'infini. La résolution formelle du problème à l'aide des états propres de diffusion dans la phase 2 (Auriault et Royer, 1993) montre que $K(t)$ peut s'écrire sous la forme :

$$K(t) = \sum_{i=1}^{+\infty} k_i e^{-\frac{t}{\tau_i^*}} \quad (\text{I-106})$$

avec

$$\tau_i^* > 0 \quad 0 \leq k_i \leq 1 \quad \sum_{i=1}^{+\infty} k_i = 1$$

L'équation macroscopique à noyau mémoire est conceptuellement très proche du modèle de Coats et Smith. Les variations temporelles de la concentration moyenne à l'échelle du VER sont dues à un terme diffusif dans une porosité 'circulante' -la zone 1-, et d'un terme d'échange avec une porosité stagnante -la zone 2-. C'est le noyau mémoire $K(t)$ qui décrit le comportement de cette porosité stagnante, et en particulier son inertie à réagir aux changements de concentration dans la zone circulante. Nous démontrerons dans la suite comment ce modèle peut en fait s'identifier à un modèle empirique de porosités en parallèles.

- Pour $D_2 / D_1 = O(\varepsilon^3)$, c'est à dire $T_1 \ll T_2$, deux lois apparaissent selon l'échelle de temps considérée (Auriault et Lewandowska, 1995).

Pour des temps de l'ordre de T_1 , le transport par diffusion tend à ignorer la phase 2. A l'ordre le plus bas en ε , l'équation de transport homogénéisée porte uniquement sur les concentrations dans la phase 1 :

$$\alpha_1 \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = \sum_{i,j=1,2,3} D_{ij}^* \frac{\partial^2 C_1}{\partial x_i \partial x_j} + O(\varepsilon) \quad (\text{I-107})$$

Le comportement aux temps plus longs s'obtient à l'ordre 2 en ε . Pour un matériau homogène et isotrope, les échanges avec la phase 2 apparaissent sous forme d'un terme source qui peut être rapproché du terme intégral dans l'équation à noyau mémoire.

$$\alpha_1 \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = D^* \Delta_{\bar{x}} C_1 + F(C_1) + O(\varepsilon^2) \quad (\text{I-108})$$

avec :

$$F(C_1)(\bar{x}) = -\frac{\alpha_2 \phi_2}{\Omega_2} \int_{\bar{y} \in \Omega_2} \frac{\partial C_2}{\partial t} d^3 y \quad (\text{I-109})$$

• Conclusion

La méthode des développements asymptotiques ne conduit pas à des lois de transport conceptuellement nouvelles par rapport aux modèles empiriques de dispersion. Elle fournit en revanche une justification théorique de la forme de ces équations, et permet de mettre en évidence les liens entre les coefficients de transport macroscopiques et microscopiques. C'est en outre la seule théorie qui propose systématiquement des critères pour déterminer la loi de transport la plus adaptée à un problème donné en fonction des échelles d'espace et de temps mises en jeu.

En ce qui concerne le matériau à un seul niveau de porosité, il est intéressant de voir qu'en l'absence d'adsorption, le problème est essentiellement régi par le nombre $P = l^2 / (D_0 T)$, c'est à dire, par le temps T . Il apparaît donc clairement que l'homogénéisation n'est pas uniquement affaire d'échelles de longueur -via le principe de séparation des échelles micro-macro-, mais aussi d'échelle de temps. La condition d'homogénéisabilité $P \leq O(\varepsilon^2)$ doit ici être interprétée comme le fait que l'échelle de

temps du problème macro doit être grande devant le temps caractéristique L^2 / D_0 de mise à l'équilibre des concentrations à l'échelle de l'échantillon.

Cette discussion sur les échelles de temps s'applique également au matériau à double porosité. Dans ce cas, c'est le fait d'avoir un temps d'équilibre local T_2 en compétition avec le temps caractéristique T_1 de transfert à l'échelle macro qui induit des lois de transport macroscopiques qui diffèrent de la loi de Fick. Il serait possible de montrer qu'en travaillant à des échelles de temps très grandes devant T_2 , le terme intégral s'annulerait dans l'équation à noyau mémoire, et que le modèle macroscopique se ramènerait à l'équation de Fick du modèle à simple porosité.

Les critères proposés sont cependant surprenants dans la manière dont ils font dépendre l'échelle de temps 'homogénéisable' de la taille L du système -qui, soulignons le, n'est pas un paramètre intrinsèque du matériau étudié-. En effet, si un système est déclaré homogénéisable à partir d'une certaine échelle de temps, il devrait en toute logique rester homogénéisable à cette même échelle de temps si on augmente ses dimensions. Or le critère $T \geq L^2 / D_0$ ci-dessus semble dire exactement le contraire.

La solution de ce paradoxe apparent réside dans le fait que dans la méthode des développements asymptotiques, le paramètre ε joue le rôle d'une estimation d'erreur dans les équations macroscopiques. Grand nombre d'équations présentées dans ce paragraphe possèdent en effet un $O(\varepsilon)$ dans leur membre de droite. Augmenter L signifie ipso facto que l'on diminue ε , et donc que l'on se met implicitement à rechercher des lois de transport de plus en plus précises, d'où les contraintes accrues constatées sur les échelles de temps. C'est là un effet pervers de la méthode des développements asymptotiques qui ne sait pas travailler à niveau de précision constant sur les équations macroscopiques qu'elle propose.

3.4.3 Prise de moyennes sur volume mobile

• Milieu à simple porosité

Dans la littérature, cette méthode est fortement associée au nom de Whitaker (1967), qui l'a appliquée pour décrire le transport par dispersion. Kim et al. (1987) en ont donné une version plus restreinte dans le cadre de la diffusion moléculaire 'pure'. Il s'agit de reprendre les équations de transport à l'échelle microscopique :

$$\text{Dans les pores :} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \Delta C \quad (\text{I-110})$$

$$\text{A l'interface :} \quad \vec{n} \cdot \vec{\nabla} C = 0 \quad (\text{I-111})$$

et d'en moyenner tous les termes dans un volume V de la taille du VER. V est un volume mobile qui peut être déplacé sur le matériau, et qui est repéré par sa position macroscopique \vec{x} .

On obtient ainsi en premier lieu :

$$\int_{\vec{r} \in V(\vec{x})} \frac{\partial C}{\partial t}(\vec{r}, t) d^3 r = D_0 \int_{\vec{r} \in V(\vec{x})} \Delta C(\vec{r}, t) d^3 r \quad (\text{I-112})$$

Le travail consiste ensuite à transformer cette équation afin de n'exprimer ses différents termes qu'en fonction de la concentration macroscopique définie ici par :

$$C_{macro}(\vec{x}, t) = \frac{1}{\phi V(\vec{x})} \int_{\vec{r} \in V(\vec{x})} C(\vec{r}, t) d^3r \quad (I-113)$$

avec la convention que toute fonction de l'espace est prise nulle dans la matrice solide.

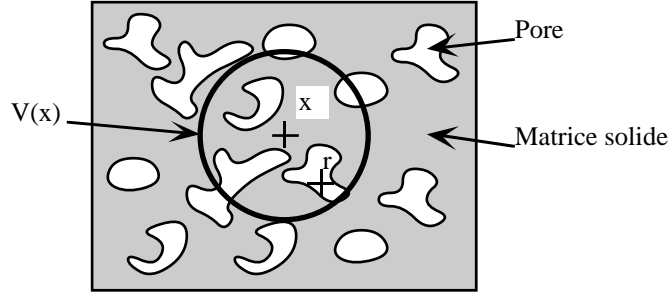


Figure I-35 : Matériau poreux et volume mobile $V(x)$. x est une variable macroscopique qui repère la position de $V(x)$ dans le matériau. r est la 'véritable' variable d'espace à l'intérieur des pores

Cette dernière étape ne se satisfait pas du seul jeu de transformation d'écritures par le biais des mathématiques, mais nécessite également des approximations physiques pour relier des grandeurs purement microscopiques au champ macroscopique. La plus commune est de supposer que l'échelle de temps du problème considéré est grande devant le temps caractéristique de mise à l'équilibre des concentrations à l'intérieur du VER. Ceci permet, comme dans la méthode des développements asymptotiques, d'exprimer le champ de concentrations à l'échelle microscopique en fonction du champ de concentration macroscopique et d'un opérateur de localisation $\vec{\chi}(\vec{r})$ de moyenne nulle :

$$C(\vec{r}, t) \approx C_{macro}(\vec{x}, t) + \vec{\chi}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla}_{\vec{x}} C_{macro}(\vec{x}, t) \quad (I-114)$$

$\vec{\chi}(\vec{r})$ est défini par :

- Dans les pores : $\vec{\Delta} \vec{\chi}(\vec{r}) = 0 \quad (I-115)$

- A l'interface : $\vec{\nabla} \vec{\chi} \cdot \vec{n} = -\vec{n} \quad (I-116)$

$\vec{\chi}(\vec{r})$ est une fonction bornée qui n'est définie qu'à une constante additive près. Cette constante est fixée de sorte que $\vec{\chi}(\vec{r})$ soit de moyenne nulle dans tout VER.

La loi de transport obtenue est alors :

$$\phi \frac{\partial C_{macro}}{\partial t} = \sum_{i,j=1,2,3} D_{ij}^* \frac{\partial^2 C_{macro}}{\partial x_i \partial x_j} \quad (I-117)$$

avec :

$$\underline{D}^* \equiv \frac{D_0}{V(\bar{x})} \int_{\bar{r} \in V(\bar{x})} (\underline{I} + \underline{\nabla} \bar{\chi}(\bar{r})) d^3 r \quad (\text{I-118})$$

Comme $V(\bar{x})$ est supposé correspondre au moins à un VER, la dernière intégrale ne dépend en fait pas de \bar{x} , et définit donc un tenseur de diffusion effectif \underline{D}^* intrinsèque au matériau.

Nous aboutissons ainsi à un des résultats de la méthode des développements asymptotiques. Comme dans cette dernière méthode, la validité de ce résultat repose sur des notions de :

- séparation des échelles d'espace : elle est nécessaire ici pour que le VER paraisse 'ponctuel' devant l'échelle macro.

- échelle de temps grande devant le temps caractéristique d'évolution des concentrations à l'échelle micro, avec une légère différence cependant. Dans le cas présent, la relation nécessaire entre échelle de temps et échelle d'espace est :

$$T \gg \frac{l^2}{D_0} \quad (\text{I-119})$$

Ce critère a ceci de satisfaisant au plan intuitif qu'il ne dépend pas de la taille de l'échantillon. Néanmoins il reste flou quand à la définition précise de ce 'très grand devant'. Pour la méthode des développements asymptotiques, le critère prenait au contraire la forme nettement plus précise :

$$P \leq \varepsilon^2 \quad \text{c'est à dire} \quad T \geq \frac{L^2}{D_0} \quad (\text{I-120})$$

avec cependant ceci de choquant qu'il dépend de la taille de l'échantillon.

• Milieu à double porosité

Le cas de milieux à double porosité a été examiné par Piquemal (1992) pour la dispersion dans deux configurations différentes de matériaux poreux.

Dans le premier cas, le matériau est constitué à l'échelle microscopique par :

- des vides connectés qui constituent la porosité circulante
- des matériaux poreux, déjà homogénéisés à l'échelle microscopique, qui constituent la porosité 'stagnante'
- du matériau plein, qui correspond au reste de la matrice solide du système

Dans le deuxième cas, il n'y a pas de double porosité à proprement parler, mais de simples renforcements dans la matrice solide dans lesquels le champ de vitesse est supposé nul. Le modèle continue à distinguer 3 zones à l'échelle microscopique :

- la porosité privée des 'renforcements' qui représente la porosité circulante
- les renforcements, qui représentent la porosité stagnante
- la matrice solide

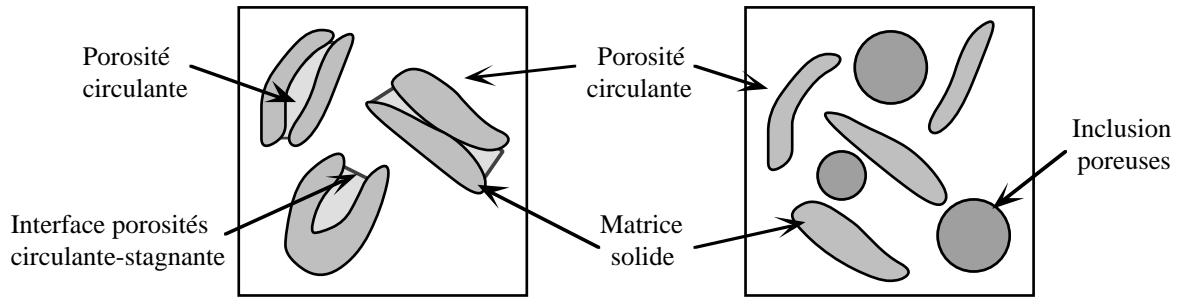


Figure I-36 : A gauche : modèle de porosité stagnante sous forme de renforcements.
A droite : modèle de porosité stagnante par inclusions de matière poreuse

Dans l'hypothèse d'un fort nombre de Péclet dans la zone circulante, et, pour le deuxième modèle, lorsque la surface de contact entre les renforcements et la porosité circulante est petite devant l'aire de l'interface renforcements-matrice solide, Piquemal retrouve à l'échelle macroscopique un modèle de Coats et Smith qui s'appuie sur le découpage zone mobile-zone stagnante de l'échelle micro.

Il est cependant à noter que dans ce travail, porosités stagnante et circulante sont distinguées artificiellement dès l'échelle microscopique, puis traitées séparément tout au long du calcul. De ce découpage -somme toute arbitraire dans le cas des renforcements- dépend en fait la valeur des coefficients de transport macroscopiques. La cinétique d'échange du premier ordre entre les deux zones correspond quant à elle à une hypothèse physique simplificatrice faite au cours des calculs, et ne doit donc en rien être considérée comme une conséquence rigoureuse des équations microscopiques. En outre, cette approche introduit la constante cinétique d'échange comme une constante phénoménologique, et ne permet donc pas de la relier à la micro-géométrie du matériau.

• Conclusion

La méthode de prises de moyennes sur volume mobile doit donc ainsi être vue comme un moyen d'introduire des intuitions physiques dans un traitement mathématique du passage micro-macro. Ce recours à l'intuition fait par exemple qu'elle propose ici un critère d'homogénéisabilité plus intuitif que la méthode des développements asymptotiques. Néanmoins, alors que cette dernière méthode donnait un sens mathématique précis à son critère, le critère obtenu dans le cas présent n'a par contre qu'une signification plus qualitative que quantitative.

Un danger de la méthode de prises de moyenne est qu'elle ne dispose en fait que de très peu de garde-fous. Celui qui la met en oeuvre avec des intuitions initiales fausses sur son système peut ensuite parvenir très mathématiquement à des équations macroscopiques erronées. En particulier, dans le travail de Piquemal présenté ci-dessus, le découpage des zones circulantes et stagnantes à l'échelle microscopiques et le choix de la cinétique d'échange d'ordre 1 entre ces deux porosités n'engagent que leur auteur. Ils sont pourtant lourds de conséquence quant à la loi de transport obtenue à l'échelle macroscopique.

3.4.4 Théorèmes d'équivalence mathématique des modèles

Nous concluons ici la présentation des modèles macroscopiques de diffusion dans les milieux poreux, en présentant un résultat mathématique établi au cours de ce travail de thèse. Il s'énonce de la manière suivante :

"Malgré des équations constitutives apparemment très différentes, la loi de Fick homogène, la loi de Fick avec noyau mémoire, le modèle de Coats et Smith ainsi que la grande majorité des modèles empiriques à plusieurs niveaux de porosité peuvent être vus comme des cas particuliers du modèle empirique à zones parallèles sans coefficients de partition."

Cette équivalence doit s'entendre au sens suivant : la plupart de nos modèles mettent en jeu un ou plusieurs niveaux de porosité qui contiennent chacun leur propre concentration de traceur, avec éventuellement de l'adsorption sur les parois. Nous ne nous intéressons ici qu'à la quantité totale de traceur en un point donné du matériau, tous niveaux de porosité confondus, et adsorption incluse. Nous montrons qu'il est possible, par le biais de changement de variables, de transformer chaque type de modèle en un modèle à zones en parallèle. La démonstration est détaillée en Annexe I-B. Le seul modèle à lui échapper est celui de Bai et Elsworth (1995), qui utilise un coefficient de diffusion dans chaque niveau de porosité, et qui sort du cadre de la famille de modèles décrits ci-dessus. Dans l'opération -purement mathématique- de transformation, il peut arriver que :

- le nombre de niveaux de porosités du système ne soit pas conservé.
- du fait que nous sommes amenés à rendre compte de phénomènes d'adsorption en créant de nouveaux niveaux de porosités, la porosité du système transformé se retrouve être, par le biais de cet artifice, supérieure à 1.

Nous ne considérons néanmoins pas ces points comme gênants. Notre seule exigence de cohérence physique de la transformation est que la quantité totale de traceur en un point dans le modèle 'transformé' s'identifie parfaitement à la quantité totale de traceur en un point dans le modèle initial.

Cette 'quasi universalité' du modèle à zones parallèles nous sera grandement utile par la suite. Elle nous permettra en effet de prétendre, en étudiant uniquement ce modèle et celui de Bai et Elsworth (1995), étudier simultanément tous les modèles macroscopiques que nous avons rencontrés dans la littérature.

4. Autodiffusion moléculaire : approche propagateur

Nous abordons à présent l'approche "physicienne" de la diffusion. Nous quittons les échelles macroscopiques pour revenir à celle des pores. Nous ne traitons plus ici du transport par diffusion proprement dit, mais d'un autre phénomène physique : l'autodiffusion.

4.1 Autodiffusion en régime moléculaire

4.1.1 Le coefficient d'autodiffusion

Considérons un matériau poreux saturé d'un fluide et que l'ensemble, placé en conditions isothermes, ne soit le lieu d'aucun écoulement. Malgré l'état de repos apparent du fluide, des mouvements incessants d'agitation thermique continuent

néanmoins à se produire à l'échelle moléculaire. Par mouvement Brownien, chaque molécule peut ainsi se déplacer au cours du temps sur de grandes distances et explorer progressivement le réseau poreux : c'est l'autodiffusion. Ce phénomène a lieu à l'équilibre thermodynamique du système, et n'est induit par aucun gradient de concentration de la molécule d'intérêt. Il a donc une nature physique différente de celle du transport par diffusion présenté précédemment.

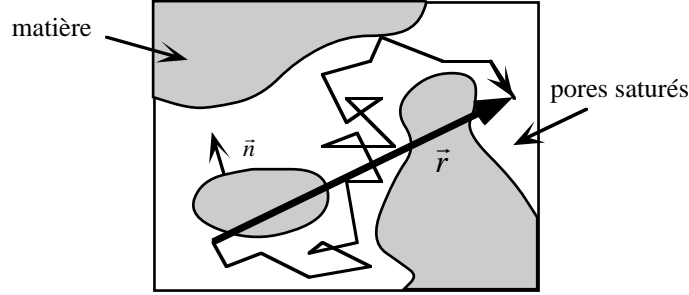


Figure I-37 : Trajectoire Brownienne d'une molécule, et son vecteur \vec{r} de déplacement.

Lorsqu'on s'intéresse à l'autodiffusion à une échelle de longueur grande devant le libre parcours moyen des molécules, ce mode de transport peut être efficacement décrit en terme de probabilités de déplacements d'une molécule individuelle. Un outil théorique adapté à une telle description est la fonction d'autocorrélation 'self' de Van Hove (Hansen et Mc Donald, 1986) $G_s(\vec{r}, t)$, qui est la densité de probabilité qu'une molécule subisse un déplacement \vec{r} pendant le temps t . Dans le fluide non-confiné, celle-ci prend "aux temps longs" (i.e., longs devant le temps de corrélation des trajectoires des molécules) la forme gaussienne suivante :

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi D_0 t)^{3/2}} e^{-\frac{\|\vec{r}\|^2}{4D_0 t}} \quad (\text{I-121})$$

D_0 est le coefficient d'autodiffusion des molécules. Il ne dépend que du fluide et de la température. Il est possible en fait de vérifier que $G_s(\vec{r}, t)$ vérifie la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial G_s(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_0 \Delta G_s(\vec{r}, t) \quad (\text{I-122})$$

Un exposé des modèles de mouvements Browniens sous jacents à ces résultats est proposé en Annexe I-B. Une propriété importante est qu'alors le déplacement quadratique moyen d'une molécule en conditions non-confinées évolue linéairement en temps selon :

$$\langle r^2 \rangle (t) \equiv \int_{\vec{r}} r^2 G_s(\vec{r}, t) d^3 r = 6D_0 t \quad (\text{I-123})$$

Pour une molécule d'eau à 20°C, $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ est de l'ordre de 100 μm pour $t = 1 s$.

4.1.2 Le noyau de diffusion

• Définition

En milieu poreux, du fait de la géométrie des pores, les probabilités de déplacement d'une molécule dépendent du lieu dont elle part. La description statistique complète de l'autodiffusion se fait alors par le biais d'une fonction inspirée de la fonction d'autocorrélation de Van Hove, mais qui intègre l'information sur le point de départ des molécules : le noyau de diffusion $N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$.

Il s'agit de la densité de probabilité, pour un fluide pur à l'équilibre thermodynamique, qu'une molécule partie d'un lieu \vec{r}_1 à l'origine des temps rejoigne par autodiffusion le lieu \vec{r}_2 au bout du temps t . Il n'est défini que pour des vecteurs \vec{r}_1 et \vec{r}_2 qui appartiennent au volume poral V_p . Il se normalise selon :

$$\int_{\vec{r}_2 \in V_p} N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) d^3r_2 = 1 \quad \vec{r}_1 \in V_p, \quad t \geq 0 \quad (\text{I-124})$$

Il vérifie toujours la condition initiale :

$$N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t = 0) = \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \quad (\text{I-125})$$

• Équations d'évolution en autodiffusion moléculaire sans adsorption

Lorsque l'on considère l'autodiffusion d'un fluide pur en régime moléculaire (c'est à dire, se trouvant dans des pores suffisamment gros pour qu'il développe en tout point intérieur au réseau poreux ses propriétés non-confinées), et lorsque les effets d'adsorption peuvent être négligés (ce qui est souvent le cas lorsque le fluide est dense, et que les éventuelles molécules adsorbées ne représentent alors qu'une partie négligeable du total), le noyau de diffusion obéit à la loi de Fick, assortie de conditions de flux nul aux interfaces :

pour \vec{r}_2 à l'intérieur des pores :

$$\frac{\partial N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)}{\partial t} = D_0 \Delta_{\vec{r}_2} N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (\text{I-126})$$

pour \vec{r}_2 à l'interface :

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_2} N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = 0 \quad (\text{I-127})$$

où \vec{n} est le vecteur normal à l'interface, et où tous les opérateurs de dérivation spatiale ne portent que sur la variable \vec{r}_2 . On démontre alors que le noyau de diffusion vérifie les deux propriétés suivantes :

$$N(\vec{r}_1, \vec{r}_3, t_1 + t_2) = \int_{\vec{r}_2 \in V_p} N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t_1) N(\vec{r}_2, \vec{r}_3, t_2) d^3r_2 \quad (\text{I-128})$$

et

$$N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = N(\vec{r}_2, \vec{r}_1, t) \quad (\text{I-129})$$

4.1.3 Le propagateur de diffusion

• Espace réel

D'un point de vue pratique, le noyau de diffusion n'est pas directement accessible à l'expérience. Certaines techniques telles que la résonance magnétique nucléaire et la diffusion quasi-élastique de neutrons permettent néanmoins de mesurer la fonction d'autocorrélation 'self' de Van Hove décrite plus haut. Dans le contexte du transport en milieu poreux, cette fonction est appelée propagateur de diffusion. Le propagateur est défini par :

$$G(\vec{r}, t) = \langle N(\vec{r} \otimes \vec{r} \otimes \vec{r}, t) \rangle_{\vec{r} \in V_p} \quad (\text{I-130})$$

où $N(\vec{r} \otimes \vec{r} \otimes \vec{r}, t)$ est pris nul quand $\vec{r} \otimes \vec{r}$ n'est pas contenu dans le volume poral. Tel que nous le définissons ici, il donne la densité de probabilité pour qu'une particule subisse un déplacement \vec{r} pendant le temps t lorsque les particules sont réparties de manière uniforme dans la porosité : c'est là tout le sens de prendre la moyenne sur \vec{r} de manière uniforme dans V_p . Précisons que dans l'absolu, des raffinements de définition sont possibles -que nous ne ferons pas dans ce travail- lorsque l'adsorption, loin d'être négligeable, forme près des parois des zones où le fluide est plus dense. Le propagateur constitue une moyenne d'ensemble du noyau dans le sens où l'information sur le point de départ des particules est perdue. Il vérifie :

$$G(\vec{r}, t = 0) = \delta(\vec{r}) \quad \text{et} \quad \int_{\vec{r}} G(\vec{r}, t) d^3r = 1 \quad (\text{I-131})$$

A cela s'ajoute la propriété de symétrie :

$$G(\vec{r}, t) = G(-\vec{r}, t) \quad (\text{I-132})$$

Contrairement au noyau, il n'obéit en général à aucune loi d'évolution particulière, même dans le cas de la diffusion moléculaire.

• Espace réciproque

Les propriétés du propagateur de diffusion ont été étudiées dans une série d'articles dédiés à l'interprétation d'expériences de RMN. Dans ces expériences, la quantité mesurée n'est pas le propagateur lui-même, mais sa transformée de Fourier :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = \int_{\vec{r}} G(\vec{r}, t) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (\text{I-133})$$

Du fait que $G(\vec{r}, t)$ est réelle symétrique, $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ est elle même une fonction réelle symétrique en \vec{q} . On peut montrer qu'elle est à valeurs positives.

4.2 Rappels mathématiques : modes propres du Laplacien

Il est clair que la loi de Fick a un rôle important à jouer dans le traitement théorique de l'autodiffusion. Le concept de mode propre constitue un outil mathématique de choix pour l'étude de cette équation : il s'agit, dans le contexte du transport par diffusion, d'états de concentration qui, en évoluant au cours du temps, perdent en amplitude sans se déformer (i.e. l'état des concentration est à tout temps identique à l'état de concentration initial à un facteur multiplicatif près). Nous procédons ici à quelques rappels mathématiques dans le cadre de la diffusion 3D.

4.2.1 Définitions

Nous nous plaçons dans un sous ensemble ouvert Ω de l'espace à trois dimensions. Ce terme d'ouvert signifie que Ω possède un caractère tridimensionnel en chacun de ces points. Ω figurera à terme le réseau poreux dans lequel nous diffuserons. Nous notons $\partial\Omega$ son interface, et nous la supposons suffisamment régulière pour y définir en tout point un vecteur normal \vec{n} . Nous considérons l'équation de diffusion suivante (dite de Laplace - Von Neumann dans le contexte mathématique) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \Delta C \quad \text{dans } \Omega \quad (\text{I-134})$$

$$\vec{\nabla} C \cdot \vec{n} = 0 \quad \text{sur } \partial\Omega \quad (\text{I-135})$$

où $C(\vec{r}, t)$ est ici une fonction à valeurs complexes de la variable d'espace \vec{r} et du temps t .

Les modes propres du Laplacien - Von Neumann sont les fonctions $\varphi(\vec{r})$ à valeur sur Ω pour lesquelles il existe un nombre λ , homogène à l'inverse d'une surface, dit valeur propre, tel que :

$$\text{dans } \Omega : \quad -\lambda \varphi(\vec{r}) = \Delta \varphi(\vec{r}) \quad (\text{I-136})$$

$$\text{sur } \partial\Omega : \quad \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \varphi(\vec{r}) = 0 \quad (\text{I-137})$$

Ainsi définis, les modes propres et leurs valeurs propres dépendent uniquement de la géométrie du domaine Ω , et pas de D_0 . Les mathématiques donnent des résultats sur ces modes dans les deux cas suivants :

- quand Ω est un domaine de taille finie.
- quand Ω est un domaine infini périodique.

A aucun moment ici nous ne supposons Ω entièrement connecté.

4.2.2 Modes propres en milieu de taille finie

Dans le cas d'un domaine Ω de taille finie, les valeurs propres forment un ensemble dénombrable de réels positifs ou nuls, dit 'spectre de l'opérateur de Laplace-Von Neumann' (Dautray et Lions, 1985, Balabane et Frisch, 1996).

A une valeur propre donnée correspond en fait une infinité de modes propres qui forment un sous espace de dimension finie dans l'espace des fonctions à valeur sur Ω .

La dimension de ce sous espace est dit 'ordre de multiplicité' de la valeur propre. Il est possible de numérotter les valeurs propres de la plus petite à la plus grande, en répétant chaque valeur propre autant de fois que son ordre de multiplicité. La valeur propre la plus basse vaut toujours 0. Son ordre de multiplicité est égal au nombre de parties connexes de Ω .

On peut associer à chaque élément λ_n ($0 \leq n \leq +\infty$) de la liste un mode propre $\varphi_n(\vec{r})$ tel que tous les $\varphi_n(\vec{r})$ soient normés et orthogonaux 2 à 2, à savoir :

$$\int_{\vec{r} \in V_p} \varphi_n(\vec{r}) \varphi_m^*(\vec{r}) d^3r = \delta_{n,m} \quad 0 \leq n, m \leq +\infty \quad (\text{I-138})$$

Les fonctions $\varphi_n(\vec{r})$ sont indéfiniment dérivables sur Ω . Bien que pouvant être choisies à valeurs réelles, ces fonctions sont en général complexes (le symbole * désigne ci-dessus la conjugaison complexe). La famille de $\varphi_n(\vec{r})$ ainsi construite constitue une **base de modes propres** sur laquelle toute fonction réelle ou complexe $C(\vec{r})$ de carré intégrable sur Ω peut se décomposer selon :

$$C(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n \varphi_n(\vec{r}) \quad \text{avec} \quad \alpha_n = \int_{\vec{r} \in V_p} C(\vec{r}) \varphi_n^*(\vec{r}) d^3r \quad (\text{I-139})$$

Une propriété de ces fonctions est que si $\varphi_n(\vec{r})$ est injectée en tant qu'état initial dans l'équation de diffusion, elle évolue au cours du temps en $\varphi_n(\vec{r}) e^{-D_0 \lambda_n t}$. Ainsi, notre fonction $C(\vec{r})$ évolue elle-même selon :

$$C(\vec{r}, t > 0) = \sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-D_0 \lambda_n t} \quad (\text{I-140})$$

Les coefficients α_n qui interviennent dans cette décomposition vérifient les deux propriétés mathématiques importantes suivantes, dites 'relations de Parseval' :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} |\alpha_n|^2 = \int_{\vec{r} \in V_p} |C(\vec{r})|^2 d^3r \quad \text{et} \quad \sum_{n=0}^{+\infty} \lambda_n |\alpha_n|^2 = \int_{\vec{r} \in V_p} \|\vec{\nabla} C(\vec{r})\|^2 d^3r \quad (\text{I-141})$$

Une dernière propriété qui nous servira par la suite est la formule dite de Weyl. Elle concerne l'évolution des valeurs propres pour les grandes valeurs de l'indice n . Elle stipule qu'en 3 dimensions, si on note $N(\lambda)$ le nombre de valeurs propres inférieures à λ , alors :

$$N(\lambda) \underset{\lambda \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{\Omega}{6\pi^2} \lambda^{3/2} \quad (\text{I-142})$$

d'où :

$$\lambda_n \underset{n \rightarrow +\infty}{\sim} \left(\frac{6\pi^2}{\Omega} n \right)^{2/3} \quad (\text{I-143})$$

4.2.3 Modes propres en milieu périodique orthorhombique

Nous considérons un milieu présentant des périodicités a , b et c dans les directions orthogonales de l'espace x , y et z . Dans un tel milieu -dit à maille orthorhombique (Kittel, 1976)-, les propriétés d'invariance des équations de la diffusion et de leurs conditions aux limites par toutes les opérations de translations qui laissent le réseau poreux lui-même invariant font que les modes propres peuvent être recherchés sous forme d'ondes de Bloch. Il s'agit des fonctions de la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} u(\vec{r}) \quad \vec{r} \in \Omega \quad (\text{I-144})$$

où $u(\vec{r})$ est une fonction de Ω qui présente les mêmes propriétés de périodicité que le système, et \vec{q} un vecteur d'onde quelconque.

A vecteur \vec{q} fixé, il est possible comme dans le cas du milieu d'extension fini de trouver une infinité dénombrable de fonctions $u_{\vec{q},n}(\vec{r})$ ($n \geq 0$) qui d'une part, font de $\varphi(\vec{r})$ un mode propre de diffusion avec une valeur propre réelle $\lambda_{\vec{q},n}$ positive ou nulle, et d'autre part, forment à l'intérieur de la maille du réseau une base orthogonale de fonctions à valeur complexe -là encore, nous supposons que les $\lambda_{\vec{q},n}$ sont rangés par ordre croissant et comptés autant de fois que leur ordre de multiplicité-. On obtient ainsi par double indexation sur \vec{q} et n toute une famille de modes propres de diffusion :

$$\varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} u_{\vec{q},n}(\vec{r}) \quad (\text{I-145})$$

Comme dans le cas de la transformée de Fourier, l'espace dans lequel évolue le vecteur \vec{r} est appelé espace direct, et l'espace des vecteurs \vec{q} , l'espace réciproque. Il est d'usage de distinguer dans les deux espaces les vecteurs de la forme :

$$\vec{R} = (n_x a, n_y b, n_z c) \quad \text{et} \quad \vec{Q} = \left(n_x \frac{2\pi}{a}, n_y \frac{2\pi}{b}, n_z \frac{2\pi}{c} \right) \quad (\text{I-146})$$

où n_x , n_y et n_z sont des entiers relatifs. Ces vecteurs forment dans chacun des deux espaces des réseaux appelés respectivement réseau de Bravais et réseau réciproque. Dans l'espace direct, le parallélépipède de côté a , b et c centré en $(0,0,0)$ est appelé maille ou 'motif' du réseau. Dans l'espace réciproque, le parallélépipède de côté $\frac{2\pi}{a}$, $\frac{2\pi}{b}$, $\frac{2\pi}{c}$ centré à l'origine porte le nom de première zone de Brillouin.

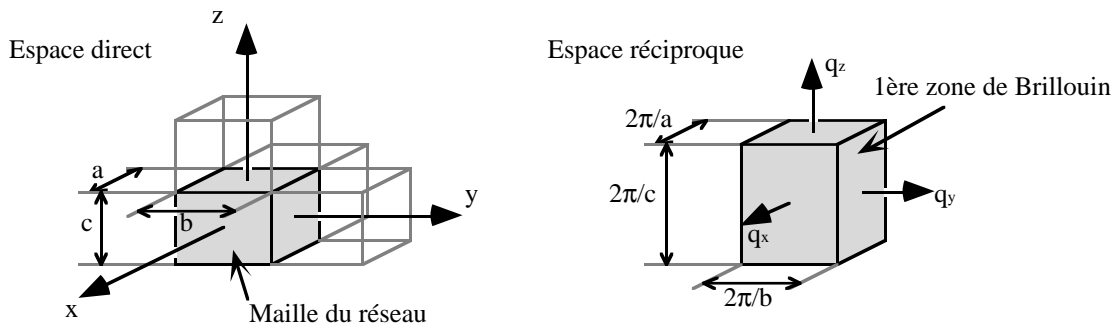


Figure I-38 : Les deux réseaux direct et réciproque.

Les modes propres définis plus haut ne sont pas tous indépendants. En effet, on peut remarquer que lorsque \vec{Q} est un vecteur du réseau réciproque :

$$\varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} u_{\vec{q},n}(\vec{r}) = \left(e^{i(\vec{q}+\vec{Q})\cdot\vec{r}} \right) \left(e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} u_{\vec{q},n}(\vec{r}) \right) \quad (\text{I-147})$$

Comme $e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} u_{\vec{q},n}(\vec{r})$ est elle même une fonction qui possède la même périodicité que le système, nous voyons donc que $\varphi_{\vec{q},n}(\vec{r})$ est autant indexable par \vec{q} que par $\vec{q} + \vec{Q}$. Afin d'éliminer cette redondance, on a coutume de se restreindre aux vecteurs \vec{q} de la première zone de Brillouin (1^{ère} ZDB). Dans toute la suite, ces vecteurs 'indices' seront notés en gras. On obtient ainsi une base orthogonale des fonctions de l'espace :

$$\varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} u_{\vec{q},n}(\vec{r}) \quad n \geq 0, \vec{q} \in 1^{\text{ère}} \text{ ZDB} \quad (\text{I-148})$$

qui vérifient :

$$\begin{cases} \Delta \varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) = -\lambda_{\vec{q},n} \varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) & \text{dans } \Omega \\ \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) = 0 & \text{sur } \partial\Omega \end{cases} \quad (\text{I-149})$$

Elles peuvent être renormalisées de sorte que :

$$\left\langle \varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) \varphi_{\vec{q}',n'}^*(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r} \in \Omega} = \delta_{\vec{q},\vec{q}'} \delta_{n,n'} \quad (\text{I-150})$$

• Décomposition des fonctions de carré intégrable

Toute fonction $C(\vec{r})$ de carré intégrable sur Ω peut se décomposer selon :

$$C(\vec{r}) = \frac{1}{\phi(2\pi)^3} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{\vec{q} \in 1^{\text{ère}} \text{ ZDB}} \alpha_n(\vec{q}) \varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) d^3\vec{q} \quad (\text{I-151})$$

avec :

$$\alpha_n(\vec{q}) = \int_{\vec{r} \in \Omega} C(\vec{r}) \varphi_{\vec{q},n}^*(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I-152})$$

où ϕ est la fraction volumique totale de l'espace occupée par le domaine Ω (i.e., l'analogie de la porosité). Les relations de Parseval s'expriment alors selon :

$$\int_{\vec{r} \in \Omega} |C(\vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \frac{1}{\phi(2\pi)^3} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{\vec{q} \in 1^{\text{ère}} \text{ ZDB}} |\alpha_n(\vec{q})|^2 d^3\vec{q} \quad (\text{I-153})$$

et

$$\int_{\vec{r} \in \Omega} \left\| \vec{\nabla} C(\vec{r}) \right\|^2 d^3\vec{r} = \frac{1}{\phi(2\pi)^3} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{\vec{q} \in 1^{\text{ère}} \text{ ZDB}} \lambda_{\vec{q},n} |\alpha_n(\vec{q})|^2 d^3\vec{q} \quad (\text{I-154})$$

• Décomposition des ondes de Bloch

De même, toute onde de Bloch $\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}} u(\vec{r})$ de vecteur d'onde \vec{q}_0 (\vec{q}_0 quelconque) peut se décomposer sur la base des $\varphi_{\vec{q},n}(\vec{r})$. L'opération demande au préalable de décomposer \vec{q}_0 en $\vec{q}_0 = \vec{q} \oplus \vec{Q}$ avec $\vec{q} \in \mathcal{C}$ un vecteur de la première zone de Brillouin, et \vec{Q} un vecteur du réseau réciproque -notons que cette décomposition est unique-. Il vient alors :

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n \varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) \quad (\text{I-155})$$

avec

$$\alpha_n = \left\langle \varphi(\vec{r}) \varphi_{\vec{q},n}^*(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r} \in \Omega} = \left\langle u(\vec{r}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} u_{\vec{q},n}^*(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r} \in \Omega} \quad (\text{I-156})$$

Dans cette dernière ligne, les moyennes peuvent en fait être prises indifféremment dans tout Ω ou dans une seule maille du système.

Les relations de Parseval sont :

$$\left\langle |\varphi(\vec{r})|^2 \right\rangle_{\vec{r} \in \Omega} = \sum_{n=0}^{+\infty} |\alpha_n|^2 \quad \text{et} \quad \left\langle \|\vec{\nabla} \varphi(\vec{r})\|^2 \right\rangle_{\vec{r} \in \Omega} = \sum_{n=0}^{+\infty} \lambda_{\vec{q},n} |\alpha_n|^2 \quad (\text{I-157})$$

• Formule de Weyl

Dans le cas périodique, la formule de Weyl doit être écrite pour les valeurs propres $\lambda_{\vec{q},n}$ à \vec{q} fixé dans la première ZDB. Si $N_{\vec{q}}(\lambda)$ est le nombre de valeurs propres indexées par \vec{q} inférieures à λ , alors :

$$N_{\vec{q}}(\lambda) \underset{\lambda \rightarrow +\infty}{\sim} \frac{\Omega_{maille}}{6\pi^2} \lambda^{3/2} \quad (\text{I-158})$$

avec Ω_{maille} le volume de 'pores' dans la maille élémentaire du réseau direct. Il vient :

$$\lambda_{\vec{q},n} \underset{n \rightarrow +\infty}{\sim} \left(\frac{6\pi^2}{\Omega_{maille}} n \right)^{2/3} \quad (\text{I-159})$$

4.2.4 Application au calcul du noyau et du propagateur de diffusion

• Noyau de diffusion en milieu de taille finie

Quand Ω est de taille finie, nous avons vu que le problème du transport par diffusion peut se résoudre comme suit :

$$C(\vec{r}, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-D_0 \lambda_n t} \quad \text{avec} \quad \alpha_n = \int_{\vec{r} \in \Omega} C_0(\vec{r}) \varphi_n^*(\vec{r}) d^3r \quad (\text{I-160})$$

où $C_0(\vec{r})$ est l'état initial des concentrations. En interprétant $C(\vec{r}, t > 0)$ comme la convoluée de $C_0(\vec{r})$ avec les probabilités de déplacement des molécules de traceur, représentées par $N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$, on en déduit une expression exacte du noyau de diffusion en régime de diffusion moléculaire :

$$N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \varphi_n^*(\vec{r}_1) \varphi_n(\vec{r}_2) e^{-D_0 \lambda_n t} \quad (\text{I-161})$$

• **Noyau de diffusion en milieu périodique**

Quand le système est périodique, on obtient de manière analogue :

$$N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \frac{1}{\phi(2\pi)^3} \int_{\vec{q} \in 1^{\text{ère}} \text{ ZDB}} \left(\sum_{n=0}^{+\infty} \varphi_{\vec{q},n}^*(\vec{r}_1) \varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}_2) e^{-D_0 \lambda_{\vec{q},n} t} \right) d^3 \mathbf{q} \quad (\text{I-162})$$

• **Propagateur de diffusion dans l'espace réciproque**

Il est possible d'utiliser les deux expressions ci-dessus pour calculer le propagateur. Les expressions obtenues dans l'espace direct sont relativement complexes et ne nous seront que de peu d'intérêt. En revanche, les expressions obtenues dans l'espace réciproque prennent après calculs les formes particulièrement simples suivantes. Dans un échantillon de taille finie de domaine poral V_p et en régime de diffusion moléculaire, il vient :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = \frac{1}{V_p} \sum_{n=0}^{+\infty} |\phi_n(\vec{q})|^2 e^{-D_0 \lambda_n t} \quad \text{avec} \quad \phi_n(\vec{q}) = \int_{\vec{r} \in V_p} \varphi_n(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 r \quad (\text{I-163})$$

Dans un échantillon périodique, il vient :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\vec{q}, t) &= \sum_{n=0}^{+\infty} \left| \left\langle \varphi_{\vec{q} \otimes n}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \right|^2 e^{-D_0 \lambda_{\vec{q} \otimes n} t} \\ &= \sum_{n=0}^{+\infty} \left| \left\langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} u_{\vec{q} \otimes n}^*(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \right|^2 e^{-D_0 \lambda_{\vec{q} \otimes n} t} \quad \vec{q} = \vec{q} \otimes \vec{Q} \end{aligned} \quad (\text{I-164})$$

où \vec{q} a à nouveau été décomposé en une somme d'un vecteur $\vec{q} \otimes$ de la première ZDB et d'un vecteur \vec{Q} du réseau réciproque, et où les seuls états propres à subsister dans l'expression sont ceux associés à $\vec{q} \otimes$.

4.3 Propriétés du propagateur de diffusion en milieu isotrope

Un grand nombre de propriétés du propagateur ont été établies dans la littérature pour des matériaux isotopes. Dans ces milieux, $G(\vec{r}, t)$ et $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ ne sont fonction que des normes r et q respectivement.

4.3.1 Coefficient de diffusion dépendant du temps

Une première propriété de $\mathcal{G}(q, t)$, conséquence directe de sa définition par transformée de Fourier, est que à t fixé son comportement en q à l'origine est relié au déplacement quadratique moyen des particules selon :

$$\mathcal{G}(q, t) = e^{-\frac{1}{6}\langle r^2 \rangle(t)q^2} + O(q^3) \quad \text{avec} \quad \langle r^2 \rangle(t) = \int_{r=0}^{+\infty} r^2 G(r, t) 4\pi r^2 dr \quad (\text{I-165})$$

Il est devenu traditionnel de définir à partir de $\langle r^2 \rangle(t)$ un coefficient de diffusion dépendant du temps $D(t)$ selon :

$$\langle r^2 \rangle(t) = 6D(t)t \quad (\text{I-166})$$

Ainsi, à t fixé :

$$\mathcal{G}(q, t) = e^{-D(t)q^2 t} + O(q^3) \quad (\text{I-167})$$

Quand on se focalise sur la diffusion en régime moléculaire, on obtient d'emblée pour $D(t)$ les deux résultats intuitifs suivants :

- Sur des **échelles de temps très courtes** devant le temps caractéristique nécessaire pour qu'une particule de fluide se déplace sur une taille de pore, la majorité des particules diffuse sans heurter l'interface. Ainsi :

$$\lim_{t \rightarrow 0} D(t) = D_0 \quad (\text{I-168})$$

où D_0 désigne le coefficient de diffusion moléculaire du fluide à l'échelle microscopique du matériau (une démonstration est donnée en Annexe I-B).

- Aux **temps longs**, c'est à dire à des échelles de temps suffisamment grandes pour qu'une grande partie des particules soient déplacées sur quelques VER de matériau, le coefficient de diffusion pertinent devient le coefficient de diffusion macroscopique :

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} D(t) = \frac{D_0}{\tau} \quad (\text{I-169})$$

où τ est la tortuosité du matériau.

Aux **temps intermédiaires**, $D(t)$ subit l'influence de la microgéométrie du matériau. On doit à Mitra et al. (1992, 1993 cité par Schwartz et al., 1994) le développement suivant de $D(t)$ aux temps courts, valable quand l'interface est 'localement plane' :

$$\frac{D(t)}{D_0} = 1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{s}{\phi} \sqrt{D_0 t} - \bar{K} \frac{s}{6\phi} D_0 t + O((D_0 t)^{\frac{3}{2}}) \quad (\text{I-170})$$

s est la surface spécifique du matériau, et \bar{K} la courbure moyenne de l'interface, comptée positive quand elle est dirigée vers les pores. Un point important de cette formule est que la mesure de $D(t)$ aux temps courts apparaît comme un moyen de mesurer s . Schwartz et al. (1994) ont vérifié cette expression par simulation pour des empilements désordonnés de sphères ainsi que pour des sondes diffusant dans une sphère creuse.

Hormis pour certains cas simples de géométries dans lesquelles le calcul du propagateur est analytique, nous n'avons rencontré aucun travail susceptible de donner l'évolution théorique de $D(t)$ à des temps plus longs. La plupart des mesures expérimentales et des simulations pratiquées jusqu'ici montrent pour $D(t)$ un comportement purement décroissant, où la limite $\frac{D_0}{\tau}$ est atteinte par valeurs supérieures (voir par exemple Schwartz et al. , 1994, pour des simulations dans des empilements de sphères, Fordham et al., 1994 pour des mesures dans du grès, Rollet, 2000, pour des mesures dans un gel).

Alors que Bergman (1997) suggère qu'aucun argument théorique ne s'oppose à ce que $D(t)$ transite par un minimum inférieur à $\frac{D_0}{\tau}$, nous avons au contraire démontré au cours de cette thèse (Annexe I-B) que dans tout matériau fini ou homogène, $D(t)$ est une fonction convexe du temps et purement décroissante. Ceci implique en particulier que $D(t)$ est exempt de tout accident de type 'bosse', 'plateau', minimum ou maximum, et que de plus à tout temps :

$$D(t) \geq \frac{D_0}{\tau} \quad (\text{I-171})$$

4.3.2 Expression approchée du propagateur - effets de diffraction

Dans le cas général, il n'existe pas d'expression simple connue pour le propagateur, hormis si on utilise l'approche modes-propres. Mitra et al. (1992) ont suggéré qu'une expression approchée à tous temps en régime moléculaire pouvait être donnée par :

$$G_A(r, t) = \frac{C(t)}{(4\pi t D_1(t))^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r^2}{4t D_1(t)}} \phi_2^P(r) \quad (\text{I-172})$$

Elle suppose en fait qu'à tout moment, le noyau de diffusion garde une forme gaussienne, tout en ne restant défini que sur l'espace poral. $\phi_2^P(r)$ est la fonction de corrélation isotrope à 2 points du réseau poreux, et $C(t)$ une constante destinée à assurer la normalisation de $G_A(r, t)$. $D_1(t)$ est homogène à un coefficient de diffusion. Il est a priori différent de $D(t)$ et est ajusté de sorte que :

$$\int_{r=0}^{+\infty} r^2 G_A(r, t) 4\pi r^2 dr = 6tD(t) = \langle r^2 \rangle (t) \quad (\text{I-173})$$

Une conséquence de cette approximation est que le propagateur approché $\mathcal{G}_A(\vec{q}, t)$ dans l'espace réciproque est la convoluée 3D :

$$\mathcal{G}_A(\vec{q}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} C(t) e^{-q^2 t D_1(t)} \otimes \phi_2^P(\vec{q}) \quad (\text{I-174})$$

où $\phi_2^P(\vec{q})$ est la transformée de Fourier 3D de $\phi_2^P(r)$. Or, du fait que $\phi_2^P(r)$ tend vers ϕ^2 à l'infini, $\phi_2^P(\vec{q})$ se présente sous la forme suivante :

$$\phi_2^P(\vec{q}) = (2\pi)^3 \phi^2 \delta(\vec{q}) + \mathcal{F}(\vec{q}) \quad (\text{I-175})$$

$\mathcal{F}(\vec{q})$ est la transformée de Fourier 3D de $S(r) = \phi_2^P(r) - \phi^2$, est positive, et se comporte en milieu désordonné comme une fonction régulière, en particulier sans pic de Dirac, et qui contient l'information 'corrélacion à 2 points' du matériau. Ainsi, $\mathcal{G}_A(\vec{q}, t)$ se réécrit :

$$\mathcal{G}_A(\vec{q}, t) = \underbrace{C(t) \phi^2 e^{-q^2 t D_1(t)}}_{\text{gaussienne}} + \underbrace{C(t) / (2\pi)^3 \times e^{-q^2 t D_1(t)} \otimes \mathcal{F}(\vec{q})}_{\text{structure}} \quad (\text{I-176})$$

De manière imagée, $\mathcal{G}_A(\vec{q}, t)$ est la somme d'une information structurale sur le matériau, et d'une gaussienne centrée en 0. Aux temps longs, cette gaussienne tend à s'amincir : pour des vecteurs \vec{q} non nuls, $\mathcal{G}_A(\vec{q}, t)$ devient alors égale à une constante multiplicative près à $\mathcal{F}(\vec{q})$. Ce comportement a été observé expérimentalement pour la première fois par Callaghan et al. (1991). En suivant par RMN l'autodiffusion d'eau dans un empilement de billes de polystyrène, ils ont vu aux temps longs l'apparition d'un pic de corrélacion dans $\mathcal{G}(q, t)$, pour un vecteur d'onde q correspondant au diamètre des billes. Pasquier (1995) a également observé par simulation ce même effet de diffraction en régime de Knüdsen. Cette expérience sera reproduite expérimentalement en régime moléculaire au cours de cette thèse (cf. Chapitre III).

Bien que l'approche 'propagateur approché' permette d'interpréter le comportement du 'vrai' propagateur vis à vis de cet effet de diffraction, en particulier en ce qui concerne l'emplacement des pics, des confrontations faites par Mitra et al. (1992) avec des résultats de simulation de dynamique brownienne dans des empilements ordonnés et désordonnés de sphères ont cependant montré que $\mathcal{G}_A(\vec{q}, t)$ doit être considéré comme un approximant beaucoup plus qualitatif que quantitatif sur des temps proches du temps typiquement nécessaire à une molécule pour parcourir une 'taille' de pore. En revanche, Pasquier (1995) et Levitz (1998) observent un bon accord aux temps plus longs, dans un empilement désordonné de sphères comme dans la porosité d'une reconstruction 3D de verre de Vycor, dans le cadre certes de la simulation d'une diffusion en régime de Knüdsen.

4.3.3 Loi de Porod

• asymptote en q^{-4}

Sen et al. (1995) ont montré qu'en milieu poreux et en régime moléculaire, dès les temps les plus petits, $G(r,t)$ possède une dérivée $\partial G(r,t)/\partial r$ non nulle en $r=0$. De manière analogue à la loi de Porod en diffraction de rayons X, $\mathcal{G}(q,t)$ développe alors à son tour un comportement algébrique en q^{-4} aux grands q :

$$\mathcal{G}(q,t) = -\frac{8\pi}{q^4} \left. \frac{\partial G(r,t)}{\partial r} \right|_{r=0} + O\left(\frac{1}{q^6}\right) = \frac{s}{\phi} \Gamma(t) \left(\int_{q \ominus 0}^{+\infty} \mathcal{G}(q \otimes t) q \mathcal{G} dq \otimes \right) \frac{1}{\pi q^4} + O\left(\frac{1}{q^6}\right) \quad (\text{I-177})$$

avec :

$$\Gamma(t) = \frac{\langle N(\vec{r}_s, \vec{r}_s, t) \rangle_{\vec{r}_s \in \mathcal{S}}}{\langle N(\vec{r}, \vec{r}, t) \rangle_{\vec{r} \in V_p}} \quad (\text{I-178})$$

Pasquier (1995) tend également à observer ce comportement par simulation de dynamique Brownienne dans quelques matériaux modèles (empilements de billes de verre et reconstruction 3D de Vycor) dans des régimes de diffusion proches du régime de Knüdsen.

• Grands q ?

La notion de 'grands q ' s'entend ici dans le sens suivant. Nous notons $\lambda = 2\pi/q$ la longueur d'onde associée à q . Aux temps courts, l'échelle de longueur représentée par λ doit d'une part rester petite devant la distance caractéristique parcourue par les molécules, à savoir :

$$\lambda = \frac{2\pi}{q} \ll l_D(t) = \sqrt{6D_0t}. \quad (\text{I-179})$$

Aux temps plus longs, $l_D(t)$ devient plus grand que le rayon de courbure caractéristique R de l'interface, et il faut alors de plus que :

$$\lambda = \frac{2\pi}{q} \ll R. \quad (\text{I-180})$$

• $\Gamma(t)$: l'inconnue du problème

Pour les matériaux à surface 'localement plane', $\Gamma(t)$ tend vers 2 aux temps courts selon :

$$\Gamma(t) = 2 \left\{ 1 - \frac{s}{\phi} \frac{\sqrt{\pi D_0 t}}{2} + O(D_0 t) \right\} \quad (\text{I-181})$$

Aux temps longs, $\Gamma(t)$ tend vers une constante qui dépend de l'état de connexion du réseau poreux, et en particulier de l'existence éventuelle d'une porosité déconnectée. Pour un réseau entièrement connecté, cette constante vaut 1. L'évolution de $\Gamma(t)$ aux

temps intermédiaires est fortement influencée par la microgéométrie du matériau. Il reste borné entre 1 et 2 dans un empilement de sphères, mais rien ne laisse présager de son comportement dans d'autres systèmes. A l'inverse de la loi de Porod en diffraction X, la méconnaissance de $\Gamma(t)$ dans le cas général ne permet donc pas ici de faire du préfacteur de l'asymptote en q^{-4} une mesure précise de la surface spécifique du matériau.

4.3.4 Calculs par modes propres en milieu périodique

Nous avons vu plus haut qu'en régime moléculaire, une expression théorique du propagateur peut être obtenue à l'aide des modes propres de diffusion. Bergman et Dunn (1994) ont examiné cette approche en matériau périodique. Ils considèrent ainsi un milieu présentant des périodicités de longueur a , b et c dans les directions orthogonales de l'espace x , y et z . Nous utilisons l'expression suivante du propagateur dans notre système de notation et de normalisation :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \left| \left\langle e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} u_{\vec{q}\oplus n}^*(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \right|^2 e^{-\lambda_{\vec{q}\oplus n} D_0 t} \quad (\text{I-182})$$

Avec $\vec{q} = \vec{q}\oplus\vec{Q}$ où $\vec{q} \in 1^{\text{ère}} \text{ ZDB}$, et \vec{Q} un vecteur du réseau réciproque.

• Propagateur aux temps longs

Bergman et Dunn (1994, 1995, Dunn et Bergman, 1995) ont fait un calcul numérique approché des premiers modes propres et valeurs propres dans des empilements cubiques simples de sphères dures et/ou interpénétrables. Ils ont observé que les normes des valeurs propres indexées par $n \geq 1$ étaient soit de l'ordre de $\frac{1}{a^2}$, soit très supérieures à cette valeur - a est alors la période du réseau, identique dans les trois dimensions -. Ils ont suggéré que pour des temps longs devant a^2 / D_0 , il devait donc être possible de restreindre la somme (I-182) au terme $n = 0$ - dit aussi **terme fondamental** - :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) \approx \left| \left\langle e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} u_{\vec{q}\oplus 0}^*(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \right|^2 e^{-\lambda_{\vec{q}\oplus 0} D_0 t} \quad t \gg \frac{a^2}{D_0} \quad (\text{I-183})$$

Une conséquence est que, dans la limite des temps longs, le comportement du propagateur en milieu périodique est entièrement contenu dans la 'bande fondamentale', c'est à dire dans les fonctions $\varphi_{\vec{q},0}(\vec{r})$ et leurs valeurs propres $\lambda_{\vec{q},0}$. En particulier, le tenseur de tortuosité en matériau complètement connecté est lié au comportement de $\lambda_{\vec{q},0}$ à l'origine selon :

$$\lambda_{\vec{q},0} \approx \vec{q} \cdot \left[\underline{\underline{\left(\frac{1}{\tau} \right)}} \cdot \vec{q} \right] + o(q^2) \quad \vec{q} \in 1^{\text{ère}} \text{ ZDB} \quad (\text{I-184})$$

Plus généralement, en tronquant la somme (I-182) à ses quelques premiers termes, on obtient dans les matériaux périodiques un moyen d'appréhender le propagateur aux temps longs sans doute plus fiable que l'approche 'propagateur approché'.

• **Coefficient de diffusion dépendant du temps aux temps longs**

Bergman et Dunn (1994) ont étudié l'évolution du $D(t)$ obtenu en travaillant sur la somme (I-182) tronquée aux 5 premiers termes. Aux temps trop courts, la troncature produit une divergence non-physique de $D(t)$. Par contre, dès des temps relativement faibles devant a^2 / D_0 , ils ont observé que le $D(t)$ 'tronqué' se raccordait parfaitement avec le développement aux temps courts (I-170), et qu'il était ainsi possible en raccordant les deux approches d'avoir une estimation précise de l'évolution du 'vrai' coefficient de diffusion à tous les temps.

• **Effets de diffraction**

Aux temps longs, Bergman et Dunn (1994, Dunn et Bergman, 1995) ont montré que la somme tronquée est apte à rendre compte de l'apparition de pics de corrélation dans le propagateur, de manière d'autant plus spectaculaire que les corrélations en milieu périodique sont extrêmes.

Dans l'optique de l'estimation de $\hat{\mathcal{G}}(\vec{q}, t)$, l'approche 'mode propres' doit être considérée comme une approche aux temps longs, qui prend le relais sur les méthodes de développements aux temps courts. Dans une optique de simulation d'expériences en milieux périodiques, Bergman et Dunn la jugent enfin moins coûteuse en calculs que le calcul approché de $G(\vec{r}, t)$ par simulation de dynamique Brownienne. La dynamique Brownienne reste en revanche actuellement l'unique technique adaptée aux milieux désordonnés (cf. Annexe I-B).

4.3.5 Modes propres fondamentaux en milieu quelconque

• **Généralisation de l'idée de bande fondamentale**

Bergman (1997) a étendu la notion de bande fondamentale à des matériaux non-périodiques infinis parfaitement connectés. Dans l'absolu, pour ces matériaux, les mathématiques ne fournissent pas de résultat quant à l'existence d'une base de modes propres. Bergman a en fait recherché, en procédant par perturbations à partir du mode propre constant de valeur propre nulle, à fabriquer une famille de modes propres indexés par un vecteur d'onde \vec{q} . Son point de départ est donc le 'vrai' mode fondamental :

$$\begin{cases} \varphi_{\vec{q}=\vec{0},0}(\vec{r}) = 1 \\ \lambda_{\vec{0},0} = 0 \end{cases} \quad (\text{I-185})$$

Les modes propres fabriqués s'expriment comme des développements limités en puissances de \vec{q} selon :

$$\begin{cases} \varphi_{\vec{q}}(\vec{r}) = e^{i\vec{q} \cdot \vec{\theta}(\vec{r})} \left[1 + \vec{q} \cdot \left(\underline{\underline{f}}(\vec{r}) \cdot \vec{q} \right) \right] + O(q^3) & \vec{r} \in V_p \\ \lambda_{\vec{q}} = \vec{q} \cdot \left(\underline{\underline{\frac{1}{\tau}}} \cdot \vec{q} \right) + \lambda^{(4)}(\vec{q}) + o(q^4) \end{cases} \quad (\text{I-186})$$

où sont introduits des nouveaux champs $\vec{\theta}(\vec{r})$ et $\underline{\underline{f}}(\vec{r})$ à valeur dans V_p et une nouvelle fonction $\lambda^{(4)}(\vec{q})$. Nous omettons ici l'indice entier 0 pour les $\varphi_{\vec{q}}$ et les $\lambda_{\vec{q}}$.

- $\vec{\theta}(\vec{r})$ est un champ de vecteur à coefficients réels défini par :

$$\begin{cases} \vec{\Delta}\vec{\theta} = 0 & \text{dans les pores} \\ \underline{\underline{\nabla}}\vec{\theta} \cdot \vec{n} = \vec{0} & \text{à } l \odot \text{interface} \\ \vec{\theta}(\vec{r}) = \vec{r} + O(1) & \text{à } l \odot \text{infin} \end{cases} \quad (\text{I-187})$$

Une propriété importante est que $\vec{\theta}(\vec{r}) - \vec{r}$ est une fonction bornée. $\vec{\theta}(\vec{r})$ n'est défini qu'à une constante additive près qui est choisie de sorte à ce que $\vec{\theta}(\vec{r}) - \vec{r}$ soit de moyenne nulle.

- $\underline{\underline{f}}(\vec{r})$ est un champ tensoriel d'ordre 2, borné et indépendant de \vec{q} , défini par :

$$\text{pour tout } \vec{q} \begin{cases} \Delta_{\vec{r}} \left[\vec{q} \cdot (\underline{\underline{f}}(\vec{r}) \cdot \vec{q}) \right] = \left[\vec{\nabla}_{\vec{r}} (\vec{q} \cdot \vec{\theta}(\vec{r})) \right]^2 - \vec{q} \cdot \left(\frac{1}{\tau} \cdot \vec{q} \right) & \text{dans les pores} \\ \vec{n} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} \left[\vec{q} \cdot (\underline{\underline{f}}(\vec{r}) \cdot \vec{q}) \right] = 0 & \text{à } l \odot \text{interface} \end{cases} \quad (\text{I-188})$$

$\underline{\underline{f}}(\vec{r})$ est également défini à une constante additive près qui est choisie telle que $\underline{\underline{f}}(\vec{r})$ soit de moyenne nulle.

- La fonction $\lambda^{(4)}(\vec{q})$ est un monôme de degré 4 en \vec{q} défini par :

$$\lambda^{(4)}(\vec{q}) = - \left\langle \left[\vec{\nabla}_{\vec{r}} \left[\vec{q} \cdot (\underline{\underline{f}}(\vec{r}) \cdot \vec{q}) \right] \right]^2 \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \leq 0 \quad (\text{I-189})$$

- Bergman établi enfin la relation suivante entre le tenseur de tortuosité et $\vec{\theta}(\vec{r})$:

$$\underline{\underline{\tau}}_{\alpha, \beta} = \left\langle \vec{\nabla} \theta_{\alpha}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \theta_{\beta}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (\text{I-190})$$

Dans l'esprit de Bergman, de manière analogue aux milieux périodiques, la bande fondamentale ainsi construite permet après normalisation des fonctions $\varphi_{\vec{q}}(\vec{r})$ de décrire le comportement du propagateur de diffusion aux temps longs -et aux petits \vec{q} - selon :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) \approx \left| \left\langle \varphi_{\vec{q}}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \right|^2 e^{-\lambda_{\vec{q}} D_0 t} \quad (\text{I-191})$$

Les développements limités obtenus ici sont encore valables en milieu périodique -à ceci près qu'il faudrait normaliser les états propres calculés ci-dessus et restreindre \vec{q}

à la 1^{ère} ZDB-. $\vec{\theta}(\vec{r}) - \vec{r}$ et $\underline{f}(\vec{r})$ deviennent alors des fonctions périodiques de l'espace, de même périodicité que le matériau.

• **Valeurs propres fondamentales en milieu quelconque**

Il découle des résultats ci-dessus que quand $\underline{f}(\vec{r})$ est non-constante (c'est à dire, non nulle), $\lambda^{(4)}(\vec{q})$ est une fonction strictement négative -hormis en $\vec{q} = 0$ -, et donc, qu'au voisinage de l'origine on a :

$$\lambda_{\vec{q}} < \vec{q} \cdot \left[\underline{\left(\frac{1}{\tau} \right)} \cdot \vec{q} \right] \quad \text{cas désordonné, petits } \vec{q} \quad (\text{I-192})$$

Dans le cas des matériaux périodiques Bergman (1997) et Schwartz et al. (1997) étendent sur la base d'arguments variationnels ce résultat à l'ensemble de la bande fondamentale :

$$\lambda_{\vec{q},0} \leq \vec{q} \cdot \left[\underline{\left(\frac{1}{\tau} \right)} \cdot \vec{q} \right] \quad \text{cas périodique, pour tout } \vec{q} \text{ dans la 1}^{\text{ère}} \text{ ZDB} \quad (\text{I-193})$$

• **analogie avec les méthodes d'homogénéisation**

De la manière dont il est défini, le champ de vecteurs $\vec{\theta}(\vec{r}) - \vec{r}$ n'est en fait rien d'autre que l'opérateur de localisation des méthodes d'homogénéisation. Quelques manipulations mathématiques permettraient de plus d'établir que ces dernières méthodes expriment la tortuosité à partir de cet opérateur d'une manière totalement équivalente à l'équation (I-190).

Tel que nous les avons rencontrées, les méthodes d'homogénéisation se bornent souvent à calculer l'opérateur de localisation et le coefficient de diffusion macroscopique. Par analogie avec les développements de Bergman, elles apparaissent alors comme des travaux à l'ordre 1 en \vec{q} en ce qui concerne les états propres, et à l'ordre 2 en \vec{q} en ce qui concerne les valeurs propres. De ce point de vue, le travail de Bergman revêt un grand intérêt car il permet d'affiner la description de la diffusion en poussant les développements entre un et deux ordres au delà de ce que savent faire les approches d'homogénéisation.

4.3.6 Probabilité de retour à l'origine

C'est la dernière propriété liée au propagateur en régime moléculaire que nous ayons rencontrée dans la littérature. Il s'agit de la valeur du propagateur en $r = 0$. $G(\vec{r} = 0, t)$ est en particulier au centre de certains problèmes de relaxation en RMN des milieux poreux. Son étude a fait l'objet de l'article de Schwartz et al. (1997).

La grandeur étudiée dans cet article est en fait $G(\vec{r} = 0, t)$ renormalisé par la probabilité de retour à l'origine en diffusion non restreinte, à savoir :

$$P_s(t) = G(\vec{0}, t) (4\pi D_0 t)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I-194})$$

Mitra (1997), en a donné un développement aux temps courts :

$$P_s(t) = 1 + \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{s}{\phi} \sqrt{D_0 t} - \frac{2}{3} \bar{K} \frac{s}{\phi} D_0 t + O((D_0 t)^{\frac{3}{2}}) \quad (\text{I-195})$$

Aux temps longs, il découle immédiatement de l'approche 'propagateur approché' que :

$$P_s(t)_{t \rightarrow +\infty} \approx \frac{1}{\phi} \tau^{\frac{3}{2}} > 1 \quad (\text{I-196})$$

Schwartz et al. (1997) ont montré, en exprimant de manière exacte $P_s(t)$ à l'aide des modes propres selon :

$$P_s(t) = \frac{(4\pi D_0 t)^{3/2}}{\phi (2\pi)^3} \sum_{n=0}^{+\infty} \int_{\substack{\vec{q} \in \text{1}^{\text{ère}} \\ \text{ZDB}}} e^{-\lambda_{\vec{q},n} D_0 t} d^3 \mathbf{q} \quad (\text{I-197})$$

et en utilisant les inégalités sur les valeurs propres de la bande fondamentale qu'aux temps longs, $P_s(t)$ tend vers sa limite par valeurs supérieures, et qu'il passe donc au cours de son évolution par un maximum.

Ce comportement a été effectivement observé par simulation et expérimentalement par RMN dans des empilements de sphères. Le maximum de $P_s(t)$ survient à des temps proches du temps nécessaire pour diffuser sur un diamètre de sphère. Schwartz et al. (1997) interprètent ce maximum comme un effet de 'rebond sur la surface' (bounce back effect) des particules au moment où elles s'aperçoivent de la présence de parois autour d'elles. Nous aurons néanmoins l'occasion de revenir sur cette interprétation en fin de chapitre IV. Cet effet est propre à la probabilité de retour à l'origine, et n'a pas d'analogie connu en ce qui concerne le coefficient de diffusion dépendant du temps.

CHAPITRE II

Analyse temporelle du propagateur de diffusion I :
Définition d'un outil d'étude du passage micro-macro

1. Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les approches actuelles pour décrire la diffusion moléculaire dans les milieux poreux saturés sont essentiellement de deux types :

- les approches d'homogénéisation, qui traitent le problème du transport de matière à l'échelle macroscopique. Elles se placent par essence à une échelle de longueur supérieure au VER, et ne sont valables que dans une gamme restreinte d'échelles de temps.

- les approches de type propagateur, qui appréhendent le problème de la diffusion en terme de probabilités de déplacement d'une sonde Brownienne. Elles sont valables à toutes échelles d'espace et de temps.

La question posée dans ce travail est celle de la description du changement d'échelle en matériau poreux. Ce problème doit tout d'abord bien être différencié de l'homogénéisation telle qu'elle a été présentée précédemment. Cette dernière définit en effet des lois de transport à l'échelle macroscopique à partir de données de l'échelle microscopique, mais en "escamotant" les échelles intermédiaires. En particulier, elle ne fournit pas d'information sur la diffusion à des échelles de longueur qui seraient du même ordre de grandeur que le VER. Nous voulons au contraire envisager ici le changement d'échelle de manière continue en refusant toute rupture du mode de description de la diffusion lorsqu'on passe de l'échelle micro à l'échelle macroscopique. Nous devons donc rechercher un moyen de traiter la diffusion qui soit apte à assurer cette continuité.

Parmi les approches existantes, seul le propagateur $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ permet en théorie de répondre à cette exigence. Néanmoins, il constitue un outil particulièrement complexe où l'essentiel de la physique a tendance à se perdre. Les interprétations actuelles de ce dernier apportent une simplification, en se restreignant à l'étude du coefficient de diffusion dépendant du temps $D(t)$ et de la probabilité de retour à l'origine $P_s(t)$ (voir chapitre I) -le comportement en q^{-4} et les effets de diffraction sont en général considérés plus comme des caractéristiques géométriques du matériau que comme des descripteurs de la diffusion elle-même-.

Dans l'optique de la description du passage micro-macro, la notion d'échelle de longueur est appelée à tenir un rôle de premier plan. Nous verrons que la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/q$ peut être considérée comme une échelle de longueur à laquelle est sondée la diffusion. Or, en nous rappelant que :

$$D(t) = \lim_{q \rightarrow 0} - \frac{\ln[\mathcal{G}(q, t)]}{q^2 t} \quad \text{et} \quad P_s(t) = \frac{(4\pi D_0 t)^{3/2}}{(2\pi)^3} \int_{q=0}^{+\infty} \mathcal{G}(q, t) 4\pi q^2 dq \quad (\text{II-1})$$

nous voyons immédiatement que $D(t)$ n'utilise dans sa définition que les très grandes échelles de longueur, et que $P_s(t)$ les considère toutes simultanément. Aucun de ses deux outils ne permet donc une investigation de la diffusion pour une échelle de longueur fixée à l'avance.

Ainsi, alors que le propagateur de diffusion semble être l'outil pertinent pour notre problème, nous ne pourrions en revanche pas nous satisfaire de son cadre actuel d'interprétation. Un nouveau cadre peut néanmoins être proposé sur la base de la constatation suivante : les descripteurs dépendant du temps $D(t)$ et $P_s(t)$ se calculent tous en considérant à t fixé la dépendance en \bar{q} de $\mathcal{G}(\bar{q}, t)$. Nous pouvons donc espérer obtenir des descripteurs fonctions de l'échelle de longueur en considérant de manière duale la dépendance en t de $\mathcal{G}(\bar{q}, t)$ à \bar{q} fixé. A notre connaissance, cette approche est entièrement nouvelle, et aucun résultat ne vient la supporter.

Il nous incombe alors de répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la signification physique d'une telle analyse ?
- Quels types d'informations simples peut on en extraire ?

C'est à cette tâche que s'attellent les deux chapitres qui viennent.

2. L'analyse temporelle du propagateur

2.1 Un théorème fondamental

Nous considérons un milieu poreux homogène désordonné. Nous introduisons un système d'axes orthogonaux x, y, z , et nous supposons qu'à l'origine des temps, l'état des concentrations dans le réseau poreux V_p est initialisé selon :

$$C(x, y, z, t = 0) = e^{iqz} \quad (x, y, z) \in V_p \quad (\text{II-2})$$

Nous ne cherchons pas ici à donner une quelconque interprétation physique à ce profil de concentration complexe. Nous le considérons simplement comme un état initial que nous injectons dans la loi de Fick :

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \Delta C & \text{dans les pores} \\ \vec{n} \cdot \vec{\nabla} C = 0 & \text{à l'interface} \end{cases} \quad (\text{II-3})$$

L'évolution de C au cours du temps peut s'écrire formellement par convolution avec le noyau de diffusion $N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ -que nous notons dans ce calcul $N(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$ - selon :

$$C(x, y, z, t > 0) = \iiint_{x' y' z'} e^{iqz'} N(x' y' z', x, y, z, t) dx' dy' dz' \quad (\text{II-4})$$

où nous avons implicitement prolongé par 0 les fonctions $C(x, y, z, t)$ et $N(x, y, z, x' y' z', t)$ à tout l'espace. A première vue, $C(x, y, z, t)$ n'a aucune raison de rester une onde plane au cours du temps. Par contre, si au lieu de nous intéresser à C , nous regardons sa valeur moyenne intégrée dans un plan perpendiculaire à la direction z , nous obtenons d'une part :

$$\langle C(x, y, z, t = 0) \rangle_{x,y} = \phi e^{iqz} \quad (\text{II-5})$$

et d'autre part :

$$\begin{aligned} \langle C(x, y, z, t > 0) \rangle_{x,y} &= \left\langle \iiint_{x'',y'',z''} e^{iqz} N(x-x'', y-y'', z-z'', x, y, z, t) dx'' dy'' dz'' \right\rangle_{x,y} \\ &= \left\langle \iiint_{x'',y'',z''} e^{iq.(z-z'')} N(x-x'', y-y'', z-z'', x, y, z, t) dx'' dy'' dz'' \right\rangle_{x,y} \quad (\text{II-6}) \\ &= \iiint_{x'',y'',z''} e^{iq.(z-z'')} \langle N(x-x'', y-y'', z-z'', x, y, z, t) \rangle_{x,y} dx'' dy'' dz'' \end{aligned}$$

où nous avons effectué le changement de variable $\vec{r}'' = \vec{r} - \vec{r}''$. Nous évaluons maintenant le terme $\langle N(x-x'', y-y'', z-z'', x, y, z, t) \rangle_{x,y}$. En premier lieu les propriétés de symétrie du noyau de diffusion par permutation des points de départ et d'arrivée impliquent :

$$\langle N(x-x'', y-y'', z-z'', x, y, z, t) \rangle_{x,y} = \langle N(x, y, z, x-x'', y-y'', z-z'', t) \rangle_{x,y} \quad (\text{II-7})$$

Ensuite, nous considérons les points du réseau poreux contenus dans un plan de coupe donné. Le matériau étant homogène et désordonné, les entourages proches ou lointains de chacun de ces points constituent un échantillonnage représentatif des entourages proches et lointains de chacun des points du réseau poreux. Une sonde partie d'un point quelconque du plan a donc la même probabilité de se déplacer d'un vecteur $-\vec{r}''$ pendant un temps t qu'une sonde qui serait partie d'un point pris au hasard dans l'ensemble du réseau poreux. La moyenne du noyau de diffusion dans un plan peut donc être assimilée à la moyenne du noyau de diffusion dans tout l'espace, soit :

$$\begin{aligned} \langle N(x, y, z, x-x'', y-y'', z-z'', t) \rangle_{x,y} &= \langle N(x, y, z, x-x'', y-y'', z-z'', t) \rangle_{x,y,z} \\ &= \phi G(-x'', -y'', -z'', t) = \phi G(x'', y'', z'', t) \end{aligned} \quad (\text{II-8})$$

Il vient ainsi :

$$\begin{aligned} \langle C(x, y, z, t > 0) \rangle_{x,y} &= \phi \iiint_{x'',y'',z''} e^{iq.(z-z'')} G(x'', y'', z'', t) dx'' dy'' dz'' \\ &= \phi e^{iqz} \iiint_{x'',y'',z''} e^{-iq.z''} G(x'', y'', z'', t) dx'' dy'' dz'' \quad (\text{II-9}) \\ &= \phi e^{iqz} \mathcal{G}(\vec{q}, t) \end{aligned}$$

où \vec{q} est le vecteur d'onde de l'onde plane initialement créée.

Le résultat ci-dessus est maintenu lorsque l'état initial est une sinusoïde :

$$\begin{aligned} C(x, y, z, t = 0) &= \sin(qz) \quad (x, y, z) \in V_p \\ \Rightarrow \langle C(x, y, z, t > 0) \rangle_{xy} &= \phi \sin(qz) \mathcal{G}(\vec{q}, t) \end{aligned} \quad (\text{II-10})$$

Nous retrouvons en particulier le fait que le profil s'affaïsse 'sur place', sans se translater.

Nous venons donc d'établir le résultat suivant :

Dans un milieu poreux homogène et désordonné, un profil de concentration initialement sinusoïdal à l'échelle microscopique garde à tout moment une forme sinusoïdale lorsqu'il est projeté perpendiculairement sur son vecteur d'onde initial. Si on note \vec{q} ce vecteur d'onde, l'amplitude du profil projeté évolue à une constante multiplicative près comme le propagateur $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$. Ce résultat est valable quelque soit \vec{q} , c'est à dire quelle que soit la direction et la longueur d'onde de la sinusoïde initiale.

Remarquons que l'hypothèse du désordre est ici d'une importance capitale. En effet, dans un matériau qui serait périodique dans les directions x , y et z , des plans tirés parallèlement à xy et avec des cotes en z aléatoires ne couperaient pas tous le motif du réseau au même niveau. Les points du réseau poreux interceptés par un quelconque de ces plans ne seraient donc pas représentatifs de l'ensemble des points du matériau. Dans notre démonstration ci-dessus c'est le désordre, et donc le 'brassage' des informations à grande distance, qui fait que cette représentativité est assurée et que la moyenne du noyau dans un plan peut bien être identifiée au propagateur de diffusion.

2.2 Bases de l'analyse temporelle

2.2.1 Analyse temporelle en milieu désordonné

La stabilité 'au sens faible' des profils harmoniques nous assure qu'il est légitime en milieu désordonné de parler de la 'cinétique d'affaïssement d'un profil sinusoïdal'. D'un point de vue pratique, cette cinétique d'affaïssement sera entièrement décrite par l'évolution temporelle de 'l'amplitude projetée' du profil, c'est à dire de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ qui trouve ici une interprétation simple dans l'espace direct.

2.2.2 Analyse temporelle en milieu périodique

Dans les matériaux périodiques, le théorème de stabilité faible des sinusoïdes n'est plus valable. Il n'est donc a priori plus possible d'y interpréter la dépendance temporelle du propagateur dans le cadre qui vient d'être défini ci-dessus. Exclure ainsi les matériaux périodiques est regrettable, d'autant plus qu'ils constituent une famille importante de matériaux poreux modèles.

Nous pensons néanmoins qu'il est possible de passer outre cette difficulté sur la base du raisonnement suivant. Construisons en effet un matériau 'imaginaire' en assemblant un grand nombre de grains poreux à microgéométrie périodique. Les grains ont tous même motif et même orientation, mais sont décalés les uns par rapport aux

autres de manière aléatoire de sorte à ce que les motifs ne coïncident pas au niveau des joints. Nous appelons L la taille caractéristique d'un grain, et nous supposons que L est très grand devant la période 'interne' de ceux-ci.

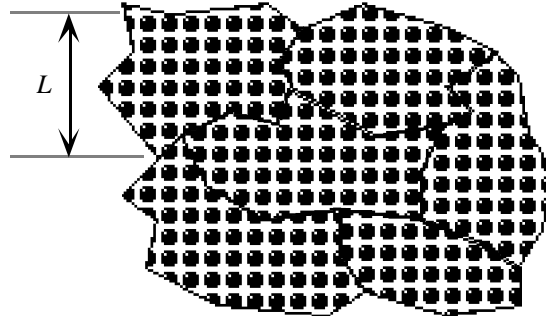


Figure II-1 : Matériau désordonné obtenu par assemblage d'inclusions périodiques

Le matériau ainsi construit est un matériau désordonné et homogène. Les décalages aléatoires entre inclusions assurent un désordre suffisant pour valider le théorème de stabilité faible des sinusoïdes. Nous sommes donc en droit de procéder à une analyse temporelle de son propagateur.

Tant que les temps pris en compte restent petits devant le temps nécessaire à une sonde pour parcourir la distance L , ce propagateur décrit essentiellement une diffusion 'intra grain' où la majorité des sondes n'explorent localement rien d'autre qu'un milieu périodique. Pendant ces temps courts, le propagateur de notre assemblage et le propagateur dans le milieu périodique infini qui lui correspond sont donc quasiment identiques. Or, la limite supérieure de ces 'temps courts' peut être rendue arbitrairement grande, puisque c'est nous même qui décidons de la taille L des grains.

Nous en déduisons ainsi que le propagateur de diffusion en milieu périodique peut être regardé comme le propagateur d'un matériau désordonné particulier tant qu'on ne considère pas son comportement asymptotique aux temps longs. Il pourra donc toujours -mis à part dans cette limite asymptotique- être interprété dans le cadre de l'analyse temporelle défini ci-dessus. Cette exclusion du régime des temps longs est importante. En effet, comme nous le verrons au chapitre III, milieux périodiques et désordonnés y développent des propriétés radicalement différentes qui interdisent alors tout cadre commun d'interprétation.

2.2.3 Notion d'échelle de longueur

L'affaissement d'un profil sinusoïdal traduit intuitivement un transfert de matière des 'bosses positives', vers les 'creux négatifs', c'est à dire, un transfert de matière entre zones typiquement distantes 'à vol d'oiseau' d'une demi-longueur d'onde dans la direction z . Ainsi, l'idée maîtresse qui nous guidera dans la suite est que l'étude temporelle du propagateur à \bar{q} fixé permet de suivre la cinétique du transport par diffusion à l'échelle de longueur $\lambda = \frac{2\pi}{q}$.

Cette manière de voir les choses deviendra plus précise en fin de chapitre III. Nous montrerons en particulier que l'image d'un transport direct entre 'bosses' et 'creux' premiers voisins devient fautive aux temps longs. Nous conservons néanmoins pour l'instant cette vision naïve. Les rectifications seront apportées en temps voulu.

2.3 Premières simplifications

Nous avons justifié la légitimité d'une étude temporelle du propagateur de diffusion $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$. L'information qu'il contient n'en reste pas moins complexe, et il nous faut maintenant trouver les moyens de l'appréhender.

2.3.1 Les figures de dispersion

• Forme multi-exponentielle du propagateur

Nous avons vu que dans les matériaux de taille finie, le propagateur peut s'écrire à partir des modes propres de diffusion selon :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = \frac{1}{V_p} \sum_{n=0}^{+\infty} |\phi_n(\vec{q})|^2 e^{-D_0 \lambda_n t} \quad (\text{II-11})$$

et qu'en milieu périodique le propagateur de diffusion s'exprime en fonction de la partie périodique des 'ondes de Bloch propres' selon :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \left| \left\langle \varphi_{\vec{q} \otimes n}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \right|^2 e^{-D_0 \lambda_{\vec{q} \otimes n} t} \quad (\text{II-12})$$

où nous avons repris les définitions et notations du chapitre précédent.

Il semble ainsi raisonnable de postuler que dans n'importe quel matériau infini désordonné et homogène, $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ garde encore un comportement temporel décroissant qui s'écrit sous la forme multiexponentielle :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = \int_{\Lambda=0}^{+\infty} a_{\vec{q}}(\Lambda) e^{-\Lambda t} d\Lambda \quad (\text{II-13})$$

où les fonctions $a_{\vec{q}}(\Lambda)$ sont strictement positives, homogènes à un temps, et vérifient :

$$\int_{\Lambda=0}^{+\infty} a_{\vec{q}}(\Lambda) d\Lambda = 1 \quad (\text{II-14})$$

Λ est homogène à l'inverse d'un temps, et, pour nous en souvenir, nous préférons le noter $\frac{1}{T}$. Les fonctions $a_{\vec{q}}(\frac{1}{T})$ portent elles mêmes toute la complexité du propagateur et suffisent à définir entièrement son comportement. Elles donnent le poids des temps caractéristiques de relaxation qui interviennent dans le processus d'affaïssement pour chaque longueur d'onde.

• **Figure de dispersion**

Si nous décidons de n'étudier la diffusion que dans une direction donnée du matériau de vecteur unitaire \vec{u} , l'information qui nous concerne se restreint aux fonctions $a_{\vec{u}q}(\frac{1}{T})$, où le vecteur d'onde est maintenant uniquement repéré par sa norme q .

Nous pouvons imaginer de représenter les données ainsi indexées par q et $\frac{1}{T}$ sous forme d'un dessin en niveaux de gris dans le plan $(q, \frac{1}{T})$, où l'intensité de chaque point serait proportionnelle à $a_{\vec{u}q}(\frac{1}{T})$. Le dessin obtenu contient lui encore toute l'information sur le propagateur. Il constitue à lui seul une 'carte d'identité' de la diffusion dans la direction choisie, que nous nommons 'figure de dispersion'.

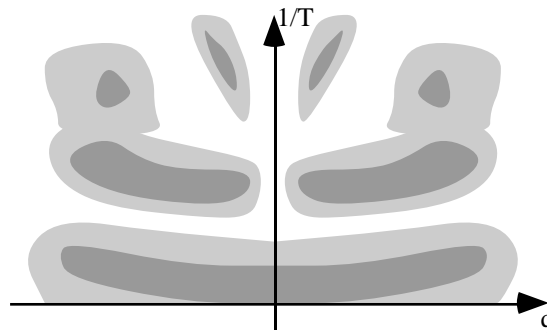


Figure II-2 : La figure de dispersion, carte d'identité du transport par diffusion dans un matériau

Le propagateur de diffusion étant symétrique en \vec{q} , la figure de dispersion est elle même symétrique par rapport à l'axe $q = 0$. Dans un milieu isotrope, une seule figure suffit à caractériser la diffusion dans toutes les directions.

• **Matériaux périodiques / matériaux désordonnés**

Le propagateur de diffusion en milieu périodique ne peut être interprété dans le cadre de l'analyse temporelle et être assimilé au propagateur d'un milieu désordonné qu'à la seule condition de ne pas considérer la limite des temps longs. Nous pouvons donc nous demander ici en quoi les figures de dispersion de milieux périodiques et celles de milieux désordonnés peuvent être représentatives les unes des autres.

Un simple examen de l'expression (II-13) du propagateur indique en fait que le comportement aux temps longs de celui-ci est exclusivement porté par les petites valeurs de $1/T$, c'est à dire, par la partie 'basse' de la figure de dispersion. Ainsi, nous pourrons plus tard extrapoler à des systèmes désordonnés des observations faites pour des systèmes périodiques, tant que ces observations ne concerneront pas le voisinage immédiat de l'axe $1/T = 0$.

Nous donnons maintenant l'allure de la figure de dispersion dans certains cas simples.

2.3.2 Cas de la diffusion non-confinée

La diffusion obéit à la loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \Delta C \quad (\text{II-15})$$

Tout profil sinusoïdal est un état propre du problème. Il évolue au cours du temps de manière mono exponentielle :

$$\sin(qz) \rightarrow \sin(qz)e^{-D_0 q^2 t} \quad (\text{II-16})$$

Il en résulte immédiatement pour les fonctions $a_{\bar{q}}(\frac{1}{T})$ que :

$$a_{\bar{q}}(\frac{1}{T}) = \delta(\frac{1}{T} - D_0 q^2) \quad (\text{II-17})$$

La figure de dispersion se résume donc à une parabole d'équation $\frac{1}{T} = D_0 q^2$, que nous appelons 'parabole de Fick'.

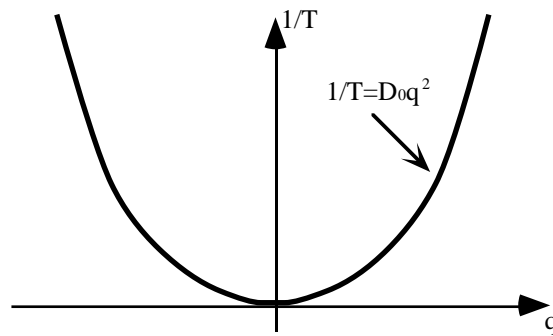


Figure II-3 : La parabole de Fick

2.3.3 Limites microscopiques et macroscopiques en milieu poreux

Dans un matériau désordonné, nous pouvons de manière intuitive considérer la diffusion comme non-confinée dans les deux cas suivants.

• Limite microscopique

Si la longueur d'onde du profil sinusoïdal est très petite devant la taille caractéristique des pores, on peut supposer que celui-ci s'affaîssera pratiquement sans ressentir l'effet du confinement. De même que dans le cas non confiné, $a_{\bar{q}}(\frac{1}{T})$ pourra être approximé par :

$$a_{\bar{q}}(\frac{1}{T}) \approx \delta(\frac{1}{T} - D_0 q^2) \quad (\text{II-18})$$

• **Limite macroscopique**

Si la longueur d'onde du profil sinusoïdal est très grande devant la taille du VER, nous pouvons regarder le problème d'affaissement comme ayant été posé à l'échelle macroscopique. Nous pouvons donc à nouveau faire l'approximation d'une diffusion non-confinée, mais avec le coefficient de diffusion $\frac{D_0}{\tau}$. $a_{\bar{q}}(\frac{1}{T})$ est ainsi approximé par :

$$a_{\bar{q}}(\frac{1}{T}) \approx \delta\left(\frac{1}{T} - \frac{D_0 q^2}{\tau}\right) \tag{II-19}$$

Ces raisonnements suggèrent que la figure de dispersion type d'un matériau poreux s'appuie -au moins grossièrement- aux grand q sur une parabole que nous nommons 'parabole de Fick micro', et au voisinage de 0, sur une autre parabole que nous nommons 'parabole de Fick macro'. Il nous est encore difficile de définir les limites de ces deux domaines micro et macro. Il subsiste en outre entre ceux-ci un domaine d'échelles intermédiaires pour lesquelles la forme de la figure de dispersion reste encore une inconnue. Il peut enfin toujours exister partout dans le plan des résidus d'intensité $a_{\bar{q}}(\frac{1}{T})$, faibles mais non nuls, que nous ne considérons pas encore à ce stade très intuitif.

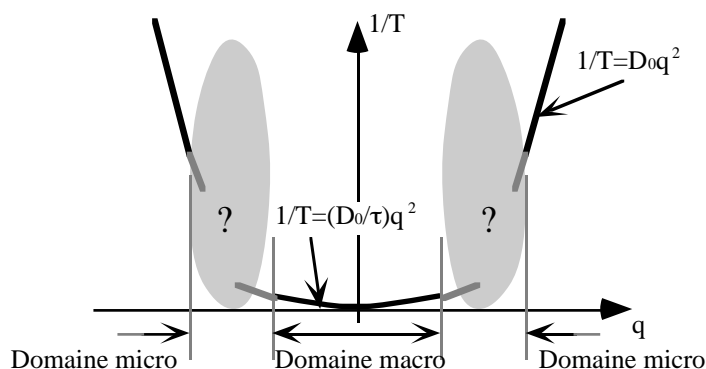


Figure II-4 : Figure de dispersion type d'un matériau poreux connecté

3. Figures de dispersion en milieux périodique aspects numériques

Afin de vérifier nos intuitions sur les asymptotes paraboliques dans les domaines micro et macro, mais également pour nous faire une idée du degré de complexité de la figure de dispersion dans les zones intermédiaires, nous avons procédé à un calcul numérique des figures de dispersion dans quelques cas concrets. Pour des raisons pratiques, nous avons dû nous restreindre à l'étude de milieux périodiques.

3.1 Pourquoi les matériaux périodiques ?

Nous avons imaginé deux stratégies pour établir la figure de dispersion d'un matériau poreux homogène infini :

- la première consiste à calculer le propagateur de diffusion, à le ramener dans l'espace réciproque, et à faire des inversion de Laplace de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ à \vec{q} fixé, de sorte à en extraire les fonctions $a_{\vec{q}}(\frac{1}{T})$.

- la seconde s'appuie sur les développements en modes propres du propagateur : il s'agit de calculer les états propres de diffusion dans le matériau ainsi que les valeurs propres associées. La figure de dispersion n'est alors plus qu'une manière particulière de présenter les résultats.

La première approche a en fait été rejetée d'emblée. Il est en effet connu que l'inversion de Laplace en présence de bruit est un problème particulièrement délicat, sinon mal posé. Whittall et MacKay (1989), en considérant diverses approches modernes de traiter la question, ont en particulier montré qu'en présence de données même faiblement bruitées, la résolution numérique du problème était loin d'avoir une solution unique, et que le résultat obtenu dépendait grandement de la méthode utilisée. C'est sur ces considérations que nous avons jugé l'approche 'calcul du propagateur' trop hasardeuse et que nous nous sommes tournés vers l'approche 'modes propres'.

Cette dernière approche ne se prête néanmoins pas à tous les matériaux. Elle exclue en particulier tous les matériaux désordonnés infinis -matériaux dans lesquels, rappelons le, les mathématiques s'effondrent-. Le calcul numérique précis des figures de dispersion ne nous a donc finalement paru techniquement envisageable qu'en milieu périodique -et par calcul de modes propres-.

3.2 Outils numériques mis en oeuvre

L'élaboration des outils numériques qui nous ont permis de calculer les figures de dispersion s'est faite en deux temps. Nous en donnons ici les grandes lignes. Un exposé plus technique et plus complet est donné en Annexe II.

3.2.1 Code de résolution de la loi de Fick

En premier lieu, nous avons écrit un code de calcul aux éléments finis temporels qui résout, pas de temps par pas de temps, l'équation de diffusion de Fick. Le calcul est effectué dans une 'boite de calcul' parallélépipédique $[0, a] \times [0, b] \times [0, c]$, découpée selon un maillage cubique de pas Δx , au sein duquel une portion de matériau poreux -périodique ou non- peut être représentée en affectant de manière individuelle à chaque cube de maillage :

- une porosité ϕ
- une tortuosité τ à partir de laquelle est calculée un coefficient de diffusion effectif : $D = \phi D_0 / \tau$

Le maillage d'un système poreux donné peut ainsi être constitué :

- de cubes pleins imperméables $\phi = 0$, $D = 0$, qui représentent la matrice solide du matériau
- de cubes 'vides' $\phi = 1$, $D = D_0$, qui représentent des pores saturés de fluide
- de cubes possédant leur propres porosité et coefficient de diffusion, qui représentent des zones poreuses isotropes homogénéisables à l'échelle du maillage, au sein desquelles le transport par diffusion obéit localement à la loi de Fick macroscopique.

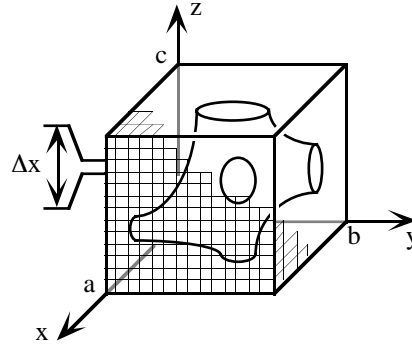


Figure II-5 : La boîte de calcul du code d'éléments finis. Une structure poreuse est représentée à l'intérieur. La trace des cubes du maillage apparaît à la surface.

L'équation résolue par le code est :

$$\phi(\vec{r}) \frac{\partial C}{\partial t}(\vec{r}, t) = \text{div}\left(D(\vec{r}) \vec{\nabla} C(\vec{r}, t)\right) \quad (\text{II-20})$$

Afin de préparer l'étape de calcul de modes propres, le champ de concentration $C(\vec{r}, t)$ est considéré comme grandeur complexe. Prise au sens des distributions, l'équation ci-dessus assure à elle seule les bonnes équations limites aux interfaces.

Le code est enfin capable de prendre en compte diverses conditions aux limites sur les bords de la boîte (conditions périodiques, concentration imposée, ...).

3.2.2 Calcul des modes propres

L'algorithme de calcul des modes propres s'appuie sur une méthode de 'diffusion-projection'. Cette méthode est initialement conçue pour des milieux de taille finie. Le travail de Sapoval et al. (1991) de calcul de modes de vibration de films 2D à contours fractals constitue un bon exemple de sa mise en oeuvre.

Nous avons adapté la méthode au calcul d'ondes de Bloch en milieu périodique. A cette fin, c'est une période du système que nous maillons dans la boîte de calcul. Pour simplifier notre discours, nous supposons que le maillage est constitué exclusivement de zones pleines ou poreuses. L'espace poral du système périodique complet est noté V_p , et l'espace poral de la boîte de calcul, c'est à dire, de la maille élémentaire du système, est noté V_p^{maille} .

Nous procédons de la manière suivante. Un vecteur \vec{q} étant choisi dans la première zone de Brillouin $\left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right] \times \left[-\frac{\pi}{b}, \frac{\pi}{b}\right] \times \left[-\frac{\pi}{c}, \frac{\pi}{c}\right]$ (1^{ère} ZDB), nous imposons sur les bords de boîte les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} C(a, y, z) = e^{iq_x a} C(0, y, z) \\ C(x, b, z) = e^{iq_y b} C(x, 0, z) \\ C(x, y, c) = e^{iq_z c} C(x, y, 0) \end{cases} \quad (\text{II-21})$$

Ces conditions font en sorte d'imposer la propriété de périodicité suivante des ondes de Bloch indicées par \vec{q} :

$$\varphi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \varphi(\vec{r}) \quad (\text{II-22})$$

où \vec{R} est un vecteur du réseau de Bravais, c'est à dire un vecteur de coordonnées $(n_x a, n_y b, n_z c)$ avec n_x, n_y et n_z des nombres entiers.

• Calcul d'un état propre de plus basse valeur propre

1) Le champ de concentration $C(\vec{r}, t = 0)$ dans la boîte de calcul est initialisé de manière aléatoire avec des grandeurs complexes. Celui-ci se décompose en fait sur les modes propres indicés par \vec{q} selon :

$$C(\vec{r}, t = 0) = \sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n \varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) \quad (\text{II-23})$$

avec α_n des coefficients à valeur complexe. Nous reprenons pour les modes propres et les valeurs propres les notations $\varphi_{\vec{q},n}(\vec{r})$ et $\lambda_{\vec{q},n}$ introduites en fin de chapitre I, en notant en gras les vecteurs d'onde de la 1^{ère} ZDB qui servent à indiquer ces modes.

2) Nous faisons diffuser ce champ de concentration dans la boîte de calcul avec les conditions aux limites (II-21). Il devient :

$$C(\vec{r}, t > 0) = \sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n \varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) e^{-\lambda_{\vec{q},n} D_0 t} \quad (\text{II-24})$$

Nous suivons au cours du temps la norme quadratique :

$$A(t) = \frac{1}{V_p^{maille}} \int_{\vec{r} \in V_p^{maille}} |C(\vec{r}, t)|^2 d^3 r = \sum_{n=0}^{+\infty} |\alpha_n|^2 e^{-2\lambda_{\vec{q},n} D_0 t} \quad (\text{II-25})$$

Si T est un intervalle de temps fixé, alors la fonction du temps :

$$t \rightarrow \frac{A(t+T)}{A(t)} \quad (\text{II-26})$$

est croissante. En supposant que les valeurs propres $\lambda_{\vec{q},n}$ aient été rangées par ordre croissant, elle vérifie de plus aux temps longs :

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{A(t+T)}{A(t)} = e^{-2\lambda_{\vec{q},0} D_0 T} \quad (\text{II-27})$$

En détectant cette convergence, nous obtenons donc une estimation de la valeur propre la plus basse $\lambda_{\vec{q},0}$.

3) Une fois cette limite des temps longs atteinte, $C(\vec{r}, t)$ devient équivalent à :

$$C(\vec{r}, t) \approx \sum_{n=0}^{n_0-1} \alpha_n \varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) e^{-\lambda_{\vec{q},0} D_0 t} \quad (\text{II-28})$$

où n_0 est l'ordre de multiplicité de $\lambda_{\vec{q},0}$. Nous stoppons alors le processus de diffusion des concentrations, et nous renormalisons $C(\vec{r})$ de sorte que :

$$\frac{1}{V_p^{maille}} \int_{\vec{r} \in V_p^{maille}} |C(\vec{r})|^2 d^3 r = 1 \quad (\text{II-29})$$

Le champ de concentration alors obtenu est une combinaison linéaire des états propres $\varphi_{\vec{q},n}$ ($0 \leq n < n_0$), et est normalisé à un. C'est donc lui même un état propre de diffusion. Il est indexable par \vec{q} , appartient au sous-espace propre de valeur propre $\lambda_{\vec{q},0}$, et peut être utilisé pour construire une base d'états propres de notre matériau -pas nécessairement la même base que les $\varphi_{\vec{q},n}$ -. Nous nommons cet état propre $\varphi_{\vec{q},0}^{num}$.

• Calcul itératif des autres états propres par valeurs propres croissantes

Afin de calculer un autre état propre, nous réitérons les opérations ci-dessus, mais en projetant au préalable l'état initial des concentrations parallèlement à $\varphi_{\vec{q},0}^{num}$ dans l'étape n°1. De manière plus explicite, $C(\vec{r}, t = 0)$ ayant été choisi aléatoirement, nous lui "retranchons la part de $\varphi_{\vec{q},0}^{num}$ qu'il contient" selon :

$$C(\vec{r}, t = 0) \rightarrow C(\vec{r}, t = 0) - \left(\frac{1}{V_p^{maille}} \int_{\vec{r} \in V_p^{maille}} \varphi_{\vec{q},0}^{*num}(\vec{r}) C(\vec{r}, t = 0) d^3 r \right) \varphi_{\vec{q},0}^{num}(\vec{r}) \quad (\text{II-30})$$

$C(\vec{r}, t = 0)$ devient donc un état 'orthogonal' à $\varphi_{\vec{q},0}^{num}$. L'action de la loi de Fick sur cet état initial conserve l'orthogonalité au cours du temps, de sorte que l'état propre obtenu en fin d'étape 3 est un nouvel état propre $\varphi_{\vec{q},1}^{num}$ qui vérifie :

$$\frac{1}{V_p^{maille}} \int_{\vec{r} \in V_p^{maille}} \varphi_{\vec{q},0}^{*num}(\vec{r}) \varphi_{\vec{q},1}^{num}(\vec{r}) d^3 r = 0 \quad (\text{II-31})$$

En procédant de manière itérative, et en projetant à chaque fois l'état initial de l'étape 1 sur tous les états propres précédemment calculés, nous construisons de proche en proche une suite orthogonale d'états propres de diffusion rangés par ordre croissant de valeur propre.

Ces modes, calculés ici comme des fonctions sur V_p^{maille} uniquement, peuvent en fait tous être 'retransformés' mentalement en ondes de Bloch sur tout V_p par le biais de la relation (II-22).

3.3 Obtention des figures de dispersion

3.3.1 Méthode

Afin d'établir la figure de dispersion d'un système périodique, nous procédons vecteur d'onde par vecteur d'onde. Un vecteur \vec{q} étant donc choisi, celui-ci est tout d'abord décomposé en $\vec{q} = \vec{q} \oplus \vec{Q}$ avec $\vec{q} \in$ un vecteur de la 1^{ère} ZDB et \vec{Q} un vecteur du réseau réciproque.

Le propagateur de diffusion s'écrit en milieu périodique :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \left| \left\langle \varphi_{\vec{q} \oplus \vec{Q}_n}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \right|^2 e^{-D_0 \lambda_{\vec{q} \oplus \vec{Q}_n} t} \quad (\text{II-32})$$

Nous rappelons que dans la formule ci-dessus, la moyenne peut être prise indifféremment sur tout V_p ou seulement sur V_p^{maille} . Pour obtenir la figure de dispersion, il nous faut calculer la fonction $a_{\vec{q}}(\Lambda)$ telle que :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = \int_{\Lambda=0}^{+\infty} a_{\vec{q}}(\Lambda) e^{-\Lambda t} d\Lambda \quad (\text{II-13})$$

Il vient ainsi immédiatement que :

$$a_{\vec{q}}(\Lambda) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n(\vec{q}) \delta\left(\Lambda - \frac{1}{T_n(\vec{q})}\right) \quad (\text{II-33})$$

avec :

$$\begin{cases} a_n(q) = \left| \left\langle \varphi_{\vec{q} \oplus \vec{Q}_n}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \right\rangle_{\vec{r} \in V_p^{maille}} \right|^2 \\ \frac{1}{T_n(q)} = D_0 \lambda_{\vec{q} \oplus \vec{Q}_n} \end{cases} \quad (\text{II-34})$$

Nous rappelons que dans la suite, nous préférons renommer Λ en $\frac{1}{T}$. La figure de dispersion en milieu périodique, tracée pour des vecteurs d'onde de direction donnée, se présente donc sous la forme d'un ensemble de courbes d'équations :

$$\vec{q} \mapsto \frac{1}{T_n(\vec{q})} \quad (\text{II-35})$$

Ces courbes sont indicées par n , et par analogie avec le vocabulaire employé en mécanique quantique, nous appellerons chaque courbe '**bande**', et l'ensemble de ces courbes qui portent l'intensité de la figure de dispersion '**structure de bande sous**

jacente'. Dans la figure de dispersion, chaque bande sera pondérée par son poids de décomposition $a_n(\vec{q})$ dans l'évolution temporelle du propagateur de diffusion que l'on peut écrire à présent :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n(\vec{q}) e^{-\frac{t}{T_n(\vec{q})}} \quad (\text{II-36})$$

3.3.2 Commentaires techniques

Au plan pratique, les figures de dispersion que nous avons calculées numériquement se présentent sous la forme décrite dans la figure ci-après. Seule une zone réduite du plan $(q, \frac{1}{T})$ est explorable, suite aux limitations techniques suivantes :

- le pas de maillage Δx qui fixe en q une limite à la précision des calculs de la pondération $a_n(\vec{q})$.

- le nombre maximal de modes propres que l'on peut raisonnablement extraire par vecteur d'onde de la 1^{ère} ZDB avec l'algorithme de diffusion-projection. Dans notre application, nous n'avons en général pas rencontré de problème particulier jusqu'à 40 modes, mais cette valeur doit néanmoins être déjà considérée comme ambitieuse pour la méthode.

- une valeur seuil de $\frac{1}{T}$ au delà de laquelle des artefacts de la méthode d'éléments finis font qu'il apparaît des modes propres d'origine purement numérique extrêmement difficile en pratique à discriminer des modes physiques. Nous avons en fait toujours réussi à maintenir cette limite assez haut pour ne pas être gênés dans nos calculs.

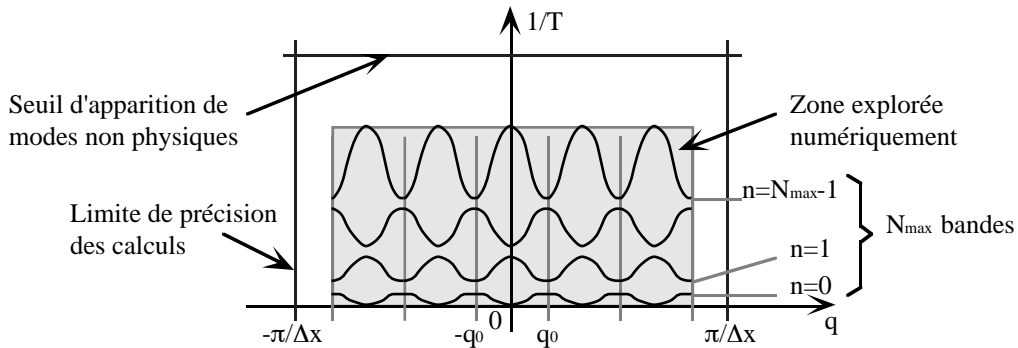


Figure II-6 : Description 'type' d'une figure de dispersion établie numériquement pour un milieu poreux périodique dans une direction choisie parmi les direction [100], [110] et [111] du réseau. Les limitations de la méthode numérique utilisée sont expliquées dans le texte. Les vecteurs $-q_0$ et q_0 indiquent les limites de la première zone de Brillouin. Noter le caractère périodique des bandes.

4. Figures de dispersion en milieux périodiques premières observations

Les deux premiers systèmes étudiés sont :

- un milieu homogène infini
- un réseau de cavités cubiques fermées

Les figures de dispersion de ces deux systèmes peuvent en fait se calculer de manière analytique. Nous leur donnons ainsi valeur de banc d'essais pour notre méthode numérique.

Nous nous focalisons ensuite sur des empilement compacts périodiques de billes pleines qui constituent, comme nous avons pu le voir dans les parties bibliographiques, des systèmes de référence dans nombre d'études expérimentales et théoriques sur la diffusion en milieu poreux.

4.1 Milieu homogène infini

Le maillage considéré est le suivant :

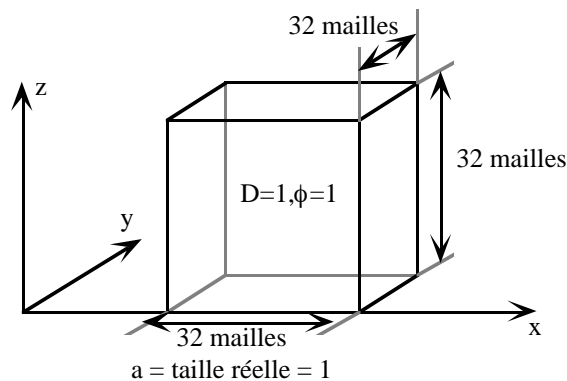


Figure II-7 : Cube vide servant comme maille élémentaire pour la simulation d'un espace vide infini.

Il s'agit d'un cube vide, de côté $a = 1$, de coefficient de diffusion $D = D_0 = 1$ et de porosité $\phi = 1$. Ces données chiffrées sont celles qui ont été utilisées dans les calculs. Elles ont en fait peu d'importance dans la suite, car nous raisonnerons en terme de quantités sans dimensions. Le cube est discrétisé à raison de 32 mailles par côté. Il représente un milieu homogène infini. Nous avons établi numériquement la figure de dispersion de ce système dans la direction $[100]$ à raison de 40 modes calculés par vecteur \mathbf{q} de la première zone de Brillouin.

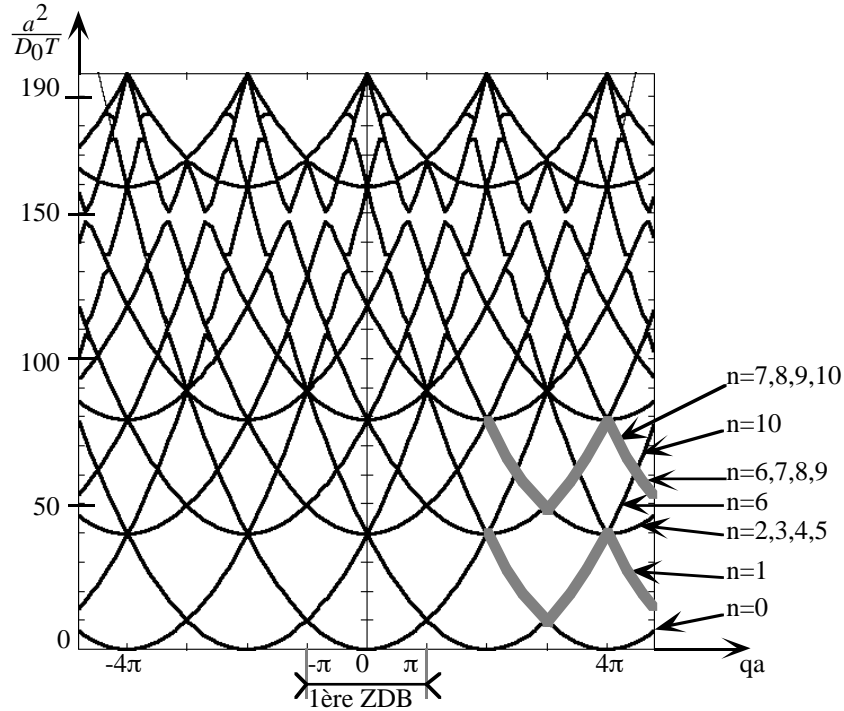


Figure II-8 : Structure de bande pour le cube vide. Le système d'indexation est indiqué pour les premières bandes. En bas à droite, les courbes $n=1$ et $n=7$ ont été partiellement repassées en trait pointillé. La parabole d'équation $1/T=D_0q^2$ a été tracée en trait fin continu, et se confond presque partout avec des portions de bandes.

• Compréhension 'mathématique' de la structure de bandes

Les bandes $1/T_n(q)$ obtenues numériquement sont exposées dans la figure ci-dessus. Elles sont périodiques et présentent un aspect en zigzag. Le système d'indexation est indiqué pour les bandes les plus basses. Il devient rapidement difficile à suivre dès que l'on monte dans les valeurs de $1/T$. La présente exploration en vecteurs q se situe bien en deçà de la limite de précision du code -que nous estimons ici à $q = 32\pi/a$ -. De même, les plus hautes valeurs de $a^2/D_0T_n(q)$ atteintes restent inférieures au seuil d'apparition des modes non-physiques -évalué ici à 1660-. La réunion des bandes fait apparaître un réseau de paraboles plus ou moins décalées, avec une périodicité de translation de $2\pi/a$ le long de l'axe des q .

Il est possible de calculer analytiquement la structure de bande 'théorique', et de la confronter à ces résultats numériques. Par le jeu de la périodicité qu'introduisent les dimensions du cube dans les 3 directions de l'espace, un vecteur d'onde $\vec{q} = (q, 0, 0)$ de la première zone de Brillouin est susceptible d'indexer tous les modes propres suivants -qui sont ici des ondes planes- :

$$e^{i[(q+2n_x\pi)x+2n_y\pi y+2n_z\pi z]} \tag{II-37}$$

où n_x , n_y et n_z sont des nombres entiers. Ces modes ne se limitent donc pas aux seules ondes planes dont le vecteur d'onde est colinéaire à la direction x . Ils ont respectivement pour vitesse de relaxation par diffusion :

$$\frac{1}{T} = \frac{D}{\phi} \left[(q + 2n_x\pi)^2 + 4\pi^2(n_y^2 + n_z^2) \right] \quad (\text{II-38})$$

Cette formule rend compte du système de paraboles observé dans la première zone de Brillouin. La périodicité en q des fonctions $1/T_n(q)$ étend sa validité à toutes les valeurs de q . Chaque parabole de la structure de bandes correspond ainsi à un jeu particulier de valeurs de n_x , n_y et n_z .

Par exemple, le choix $n_y = n_z = 0$ engendre la sous famille des paraboles qui passent par $1/T = 0$. Les paraboles immédiatement supérieures ont pour minimum dans la figure ci-dessus $4\pi^2 \approx 40$, et correspondent aussi bien à $(n_y = 0, n_z = 1)$, $(n_y = 0, n_z = -1)$, $(n_y = 1, n_z = 0)$ qu'à $(n_y = -1, n_z = 0)$. Elles sont donc dégénérées à l'ordre 4, dans le sens où à chacun de leur point correspondent 4 états propres différents. Les minimums des paraboles qui suivent sont :

$8\pi^2 (\approx 79)$ pour $(n_y = \pm 1, n_z = \pm 1)$, dégénéré d'ordre 4

$16\pi^2 (\approx 158)$ pour $(n_y = \pm 2, n_z = 0)$ ou $(n_y = 0, n_z = \pm 2)$, dégénéré d'ordre 4 également.

Ils correspondent parfaitement aux valeurs numériques calculées.

• "Hauteur" atteinte par la structure de bandes

Les valeurs propres les plus hautes calculées ici sont de l'ordre de 200. Nous avons calculé que si nous avions pu nous restreindre aux seuls modes $n_y = n_z = 0$ -c'est à dire, aux modes donc le vecteur d'onde est orienté selon x -, la valeur seuil de $a^2 / D_0 T \approx 1660$ aurait été atteinte dès l'extraction de la 13^{ème} bande. Le jeu de dégénérescence des valeurs propres demande en fait ici d'extraire pour chaque vecteur d'onde un nombre considérable d'états propres avant de pouvoir 'monter' -même de manière modeste- dans les valeurs de $1/T$. Ce problème sera récurrent pour toutes les figures de dispersion et/ou structures de bandes qui seront calculées dans la suite.

• Pondération des bandes dans la figure de dispersion

Nous examinons maintenant les coefficients $a_n(q)$ obtenus numériquement. Il a été vu que la figure de dispersion dans un milieu homogène infini est une simple parabole d'équation :

$$\frac{1}{T} = \frac{D}{\phi} q^2 = D_0 q^2 \quad (\text{II-39})$$

Nous nous attendons donc à retrouver cette parabole en codant en niveau de gris la valeur des $a_n(q)$ sur les courbes de la structure de bande. C'est effectivement ce qui est observé sur la figure suivante.

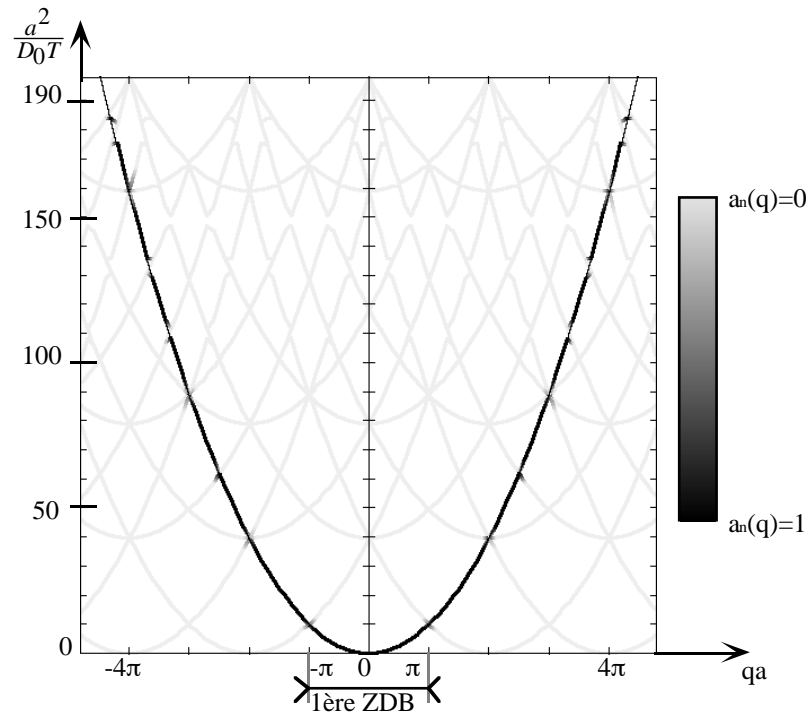


Figure II-9 : Figure de dispersion obtenue numériquement pour le milieu homogène infini. La valeur des coefficients $a_n(q)$ a été codée en niveau de gris sur les bandes de la figure précédente. Les 'moustaches' qui apparaissent en certains points de la parabole 'grasse' sont des artefacts du programme ayant permis de générer cette image. Ils n'apparaissent pas dans les données chiffrées. La 'parabole de Fick' correspondant à la figure de dispersion théorique a été tracée en trait fin. Elle disparaît sous la partie noire de la figure de dispersion. Nous avons laissé en grisé la structure de bande sous-jacente.

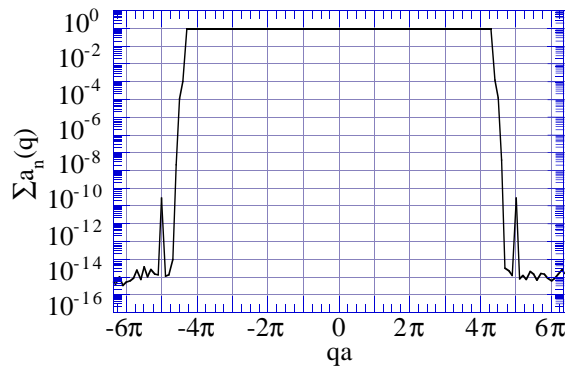
Nous avons pu contrôler au plan quantitatif que les $a_n(q)$ numériques sont bien égaux à 1 le long de la parabole de Fick et, à défaut d'être rigoureusement nuls ailleurs, du moins largement négligeables.

Nous nous intéressons enfin pour chaque vecteur q à la somme des pondérations des 40 états propres calculés :

$$\sum_{n=0}^{39} a_n(q) \quad (\text{II-40})$$

Elle revêt un intérêt fondamental dans la caractérisation de la figure de dispersion. En effet, le fait que pour un vecteur q donné cette somme tronquée soit égale à 1 indique qu'à la verticale de ce point, la figure de dispersion reconstruite numériquement est complète, et ne mérite donc pas que d'autres modes plus hauts en valeur propre soient explorés. On observe ici, en accord avec la figure de dispersion théorique, que cette somme vaut 1 -en fait, à mieux que 10^{-6} près- pour tous les vecteurs d'onde qui 'supportent la parabole de Fick' sur notre structure de bande tronquée, et est négligeable ailleurs.

Figure II-10 : Somme des coefficients $a_n(q)$ pour la portion de figure de dispersion calculée.



4.2 Système de boîtes fermées

Ce deuxième système est un réseau périodique de cubes creux.

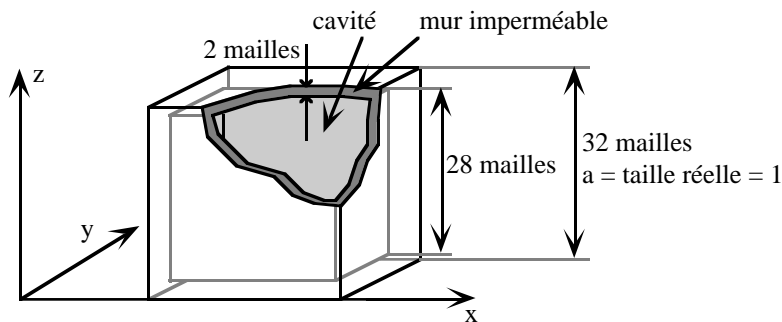


Figure II-11 : La maille élémentaire du réseau de cubes creux

Sa maille élémentaire s'inscrit dans un cube de côté $a = 1$, discrétisé à raison de 32 mailles par côté. Elle est constituée d'une cavité cubique de 28 mailles de côté délimitée par des murs pleins imperméables de 2 mailles d'épaisseur. Le coefficient de diffusion et la porosité internes à la cavité sont tous deux égaux à 1 :

$$D = D_0 = 1 \quad \phi = 1 \quad (\text{II-41})$$

Nous présentons ci-dessous la figure de dispersion calculée dans la direction [111]. Tout comme dans le cas précédent, 40 modes propres ont été extraits par vecteur d'onde. Les valeurs de $a^2 / D_0 T$ atteintes restent inférieures à la limite d'apparition de modes non physiques -encore évaluée ici à 1660-. La somme des 40 coefficients $a_n(q)$ est exposée juste après.

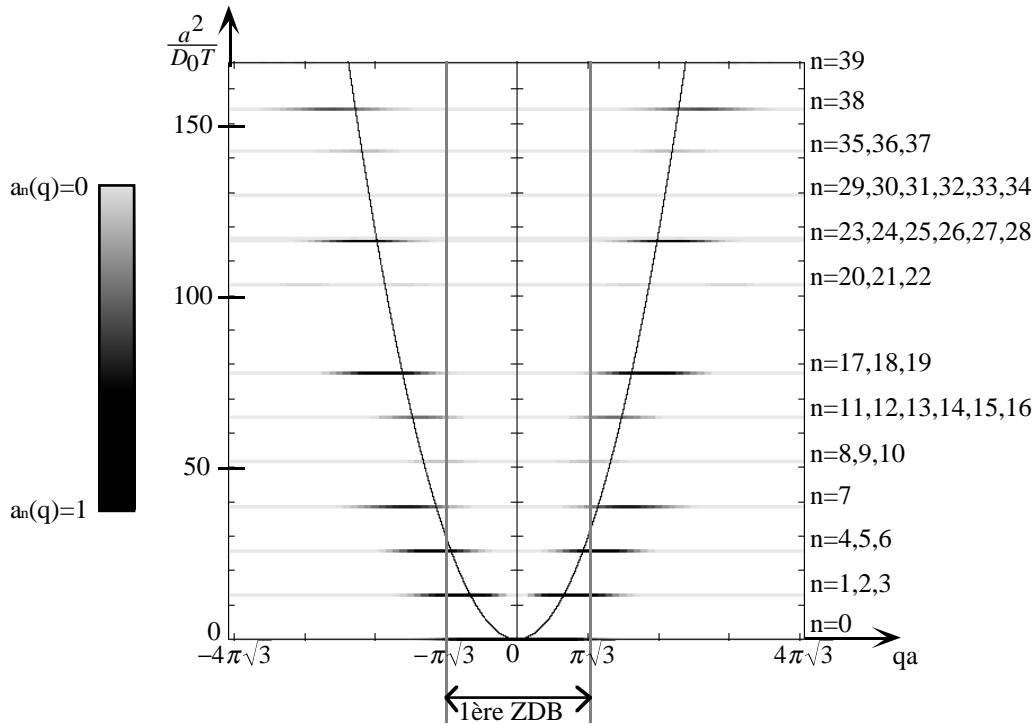
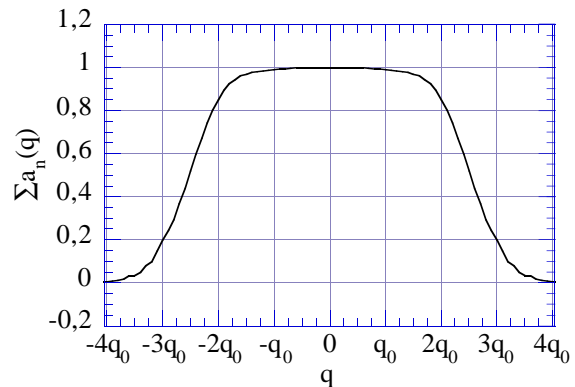


Figure II-12 : Figure de dispersion du système de cubes creux dans la direction $[111]$ (tronquée au 40^{ème} mode). La structure de bandes sous-jacente apparaît en gris. Les bandes sont ici des droites horizontales, et sont indexées sur le côté droit du dessin. Pour les bandes dégénérées, l'intensité représentée en niveau de gris est la somme de tous les coefficients $a_n(q)$ relatifs à ces bandes. La parabole d'équation $1/T=D_0q^2$ est représentée en trait fin continu.

Figure II-13 : Somme des 40 pondérations $a_n(q)$ (numérique). Le vecteur q_0 vaut ici $\pi\sqrt{3}/a$. La figure de dispersion reconstruite est quasiment complète entre $-2q_0$ et $2q_0$.



• Compréhension 'mathématique' de la figure de dispersion

Afin de vérifier la justesse de cette figure de dispersion, nous procédons au calcul théorique de celle-ci. La maille élémentaire du matériau étant fermée sur elle-même, la recherche des modes propres indexables par un vecteur q donné aboutit nécessairement au calcul des modes propres de diffusion dans le cube fermé de $28 \times 28 \times 28$ mailles. Ceci explique en particulier que les valeurs propres calculées ne dépendent pas du vecteur considéré.

Nous notons $l = \frac{28}{32}$ la longueur du côté du cube interne, et nous plaçons l'origine des axes x , y et z de telle sorte que ce cube corresponde à la portion d'espace $[0, l]^3$. On obtient aisément pour cette cavité la base de modes propres suivante :

$$\varphi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \alpha_{n_x, n_y, n_z} \cos\left(n_x \frac{x\pi}{l}\right) \cos\left(n_y \frac{y\pi}{l}\right) \cos\left(n_z \frac{z\pi}{l}\right) \quad (\text{II-42})$$

n_x , n_y et n_z sont des entiers positifs ou nuls qui indexent les modes. α_{n_x, n_y, n_z} est une constante de normalisation égale à $\frac{1}{\sqrt{2}^{\mathcal{N}}}$ où \mathcal{N} est le nombre d'indices n_x , n_y ou n_z non-nuls. Elle fait en sorte que le carré du module de chaque mode soit en moyenne égal à 1 à l'intérieur de la cavité. Les 'temps propres' de diffusion associés sont ici :

$$\frac{1}{T_{n_x, n_y, n_z}} = \frac{D_0 \pi^2}{l^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (\text{II-43})$$

Les estimations théoriques et numériques de la valeur propre $a^2 / D_0 T$ sont comparées ci-dessous pour les valeurs propres les plus basses.

valeur propre théorique	valeur propre numérique	Triplets (n_x, n_y, n_z) associés
0	$-2.44 \cdot 10^{-5}$	(0,0,0)
12.891	12.898	(1,0,0) (0,1,0) (0,0,1)
25.782	25.782	(1,1,0) (1,0,1) (0,1,1)
38.673	38.652	(1,1,1)
51.564	51.672	(2,0,0) (0,2,0) (0,0,2)
...

Tableau II-1 : Réseau de boîtes fermées. Comparaison des valeurs propres calculées numériquement avec les valeurs propres théoriques.

Un bon accord est constaté, tant au niveau des valeurs propres que de leur ordre de multiplicité. L'erreur relative maximum observée est ici de 2‰ sur les valeurs propres non-nulles, et est très liée à la précision du schéma numérique. Elle est susceptible de se détériorer progressivement pour des valeurs propres supérieures.

Les coefficients $a_{n_x, n_y, n_z}^{th}(q)$ correspondant à la base des φ_{n_x, n_y, n_z} s'obtiennent par simple application de leur définition :

$$a_{n_x, n_y, n_z}^{th}(q) = \left| \frac{1}{l^3} \int_{x, y, z=0}^l \varphi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) e^{i \frac{q(x+y+z)}{\sqrt{3}}} dx dy dz \right|^2 \quad (\text{II-44})$$

Il vient :

$$\begin{aligned}
 a_{n_x, n_y, n_z}^{th}(q) = (\alpha_{n_x, n_y, n_z})^2 & \left\{ \frac{(ql/\sqrt{3}) \sin_c[(ql/\sqrt{3} - n_x \pi)/2]}{ql/\sqrt{3} + n_x \pi} \right\}^2 \\
 & \times \left\{ \frac{(ql/\sqrt{3}) \sin_c[(ql/\sqrt{3} - n_y \pi)/2]}{ql/\sqrt{3} + n_y \pi} \right\}^2 \\
 & \times \left\{ \frac{(ql/\sqrt{3}) \sin_c[(ql/\sqrt{3} - n_z \pi)/2]}{ql/\sqrt{3} + n_z \pi} \right\}^2
 \end{aligned} \tag{II-45}$$

Ces $a_{n_x, n_y, n_z}^{th}(q)$ ne peuvent cependant pas être comparés directement aux $a_n(q)$ numériques. Du fait des dégénérescences des bandes, les deux jeux de coefficients n'ont en effet aucune raison de correspondre aux mêmes états propres. La seule quantité pertinente à considérer ici est la somme de tous les $a_n(q)$ et/ou $a_{n_x, n_y, n_z}^{th}(q)$ relatifs à une même valeur propre.

A titre d'exemple, nous traitons le cas de la bande dégénérée d'ordre 3 $n = 17, 18, 19$, pour laquelle $a^2 / D_0 T = 6\pi^2 a^2 / l^2 \approx 77.4$. Nous comparons donc la quantité numérique :

$$a_{17}(q) + a_{18}(q) + a_{19}(q) \tag{II-46}$$

à la quantité théorique :

$$a_{2,1,1}^{th}(q) + a_{1,2,1}^{th}(q) + a_{1,1,2}^{th}(q) \tag{II-47}$$

Un excellent accord est constaté ci-dessous.

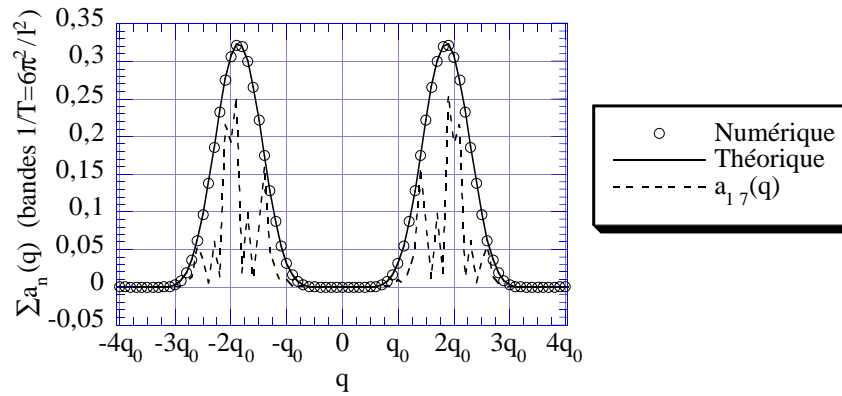


Figure II-14 : Intensité de la figure de dispersion pour la bande indexée 17,18,19. Les intensités théorique et numérique sont comparées. Nous avons également fait apparaître la courbe numérique $a_{17}(q)$. Cette dernière courbe présente un aspect chaotique conséquence du caractère aléatoire des modes propres extraits dans cette bande dégénérée.

- **Premières observations physiques**

- Bande fondamentale et limite macroscopique

Nous nous intéressons en premier lieu à la bande fondamentale -c'est à dire, la bande $n = 0$ -. Il a été vu au chapitre I que sa courbure en $q = 0$ est reliée à la tortuosité τ du matériau selon :

$$\frac{1}{T_0(q)} = \frac{D_0 q^2}{\tau} + o(q^2) \quad (\text{II-48})$$

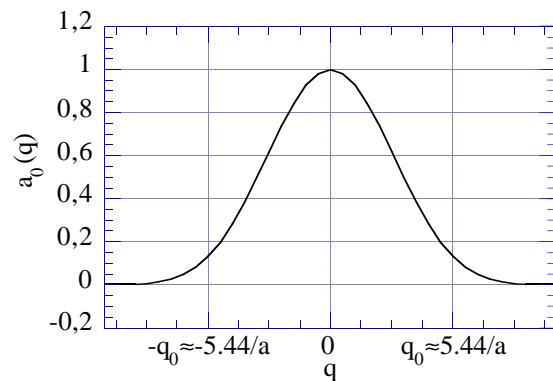
Ici, la bande est constante, égale à 0, et indique donc une tortuosité infinie, en plein accord avec le caractère totalement déconnecté du système étudié.

Observons maintenant la pondération de cette bande. L'intuition que nous avons en début de chapitre sur la nature de la figure de dispersion dans la limite des petits vecteurs d'onde est que celle-ci devrait se résumer à la 'parabole de Fick macroscopique' d'équation :

$$\frac{1}{T} = \frac{D_0 q^2}{\tau} \quad (\text{II-49})$$

Cette parabole n'est autre ici que la bande fondamentale, et nous observons en effet qu'elle apparaît plus noire que toutes les autres bandes à la verticale des vecteurs d'onde proches de $q = 0$. Les choses se confirment au plan quantitatif si nous traçons directement la fonction de pondération $a_0(q)$: conformément à l'intuition, elle reste très proche de 1 au voisinage de $q = 0$.

Figure II-15 : Intensité $a_0(q)$ de la bande fondamentale.



- Inaccessibilité numérique de la limite microscopique

Nous avons suggéré intuitivement en début de chapitre que dans la limite des grands vecteurs d'onde, la figure de dispersion devait se rapprocher de la parabole de Fick 'microscopique' d'équation :

$$\frac{1}{T} = D_0 q^2 \quad (\text{II-50})$$

Rien de net cependant ne transparaît dans nos données. Certes, les maxima d'intensité des bandes semblent suivre la parabole dans son mouvement ascendant, mais sans réellement se resserrer autour d'elle.

Il nous faut en fait avant tout considérer ici la gamme de longueurs d'ondes mises en jeu dans notre figure de dispersion 'tronquée'. L'examen de la somme des pondérations $a_n(q)$ des 40 bandes calculées montre que notre figure n'est complète que typiquement pour $|q| \leq 2q_0 \approx 10/a$. La longueur d'onde correspondant à ce seuil vaut approximativement $0.6a$, ce qui reste très proche de la taille des cavités cubiques. De toute évidence, les figures de dispersion présentées ici n'ont donc été calculées ni assez loin en q et ni assez haut en valeurs propres pour nous permettre une quelconque observation de la limite microscopique.

Nous n'avons pas eu l'occasion de pousser plus loin nos calculs, et nous doutons a priori de la pertinence d'une telle tentative. En effet, dans l'algorithme d'extraction des modes propres, le jeu de la projection orthogonale de chaque nouvel état sur les états déjà calculés fait que chaque nouveau mode est tributaire des approximations commises sur les modes précédents. Nous avons déjà dit que le nombre de 40 états extraits doit à ce niveau être considéré comme ambitieux pour la méthode. Supposons que nous augmentions ce nombre à la valeur $N = 80$ -valeur que nous pensons cette fois-ci totalement utopique-. La formule de Weyl (voir chapitre I) sur le dénombrement des états propres de l'opérateur Laplacien nous apprend que les valeurs de $a^2 / D_0 T$ alors atteintes seraient de l'ordre de :

$$(2\pi)^2 \left(\frac{3N}{4\pi \times 0.67} \right)^{\frac{2}{3}} \approx 370 \quad (\text{II-51})$$

où le nombre 0.67 représente ici la porosité globale du système. La valeur de la plus petite longueur d'onde sondée serait de fait abaissée à environ :

$$\frac{2\pi a}{\sqrt{370}} \approx 0.3a \quad (\text{II-52})$$

ce qui serait encore beaucoup trop grand pour prétendre avoir atteint la limite microscopique de la figure de dispersion.

Il semble donc que, dans l'état actuel des choses, la 'véritable' limite microscopique ne soit pas accessible au calcul -du moins, pas avec nos outils numériques-.

• Figure de dispersion dans la limite microscopique

Nous pouvons en revanche, à la lumière des expressions analytiques établies pour les quantités $1/T_{n_x, n_y, n_z}(q)$ et $a_{n_x, n_y, n_z}(q)$, apporter des éléments de réponse quant à la structure de la figure de dispersion dans la limite des grands vecteurs d'onde. Revenons à l'expression de $a_{n_x, n_y, n_z}(q)$ calculée plus haut :

$$a_{n_x, n_y, n_z}^{th}(q) = (\alpha_{n_x, n_y, n_z})^2 \prod_{\beta=x, y, z} \left\{ \frac{(ql/\sqrt{3}) \sin_c \left[(ql/\sqrt{3} - n\beta\pi)/2 \right]}{ql/\sqrt{3} + n\beta\pi} \right\}^2 \quad n_x, n_y, n_z \geq 0 \quad (\text{II-53})$$

Pour q positif, cette fonction ne prend des valeurs significatives que lorsque les maxima des trois sinus cardinaux coïncident ou ne sont que faiblement décalés, c'est à dire quand n_x , n_y et n_z ne diffèrent pas entre eux de plus d'une unité. A titre d'exemple, dans notre figure de dispersion, la bande dont la coordonnée verticale est proche de 140, et qui correspond aux triplet (3,1,1), (1,3,1) et (1,1,3) -soit des triplets pour lesquels l'écart entre indices atteint 2-, a un poids tout à fait négligeable.

Pour un jeu de n_x , n_y et n_z suffisamment proches, et si nous ne considérons que les q positifs, $a_{n_x, n_y, n_z}^{th}(q)$ n'est significative que dans une zone centrée autour du vecteur d'onde :

$$q_{n_x} = \frac{n_x \pi \sqrt{3}}{l} \quad (\text{II-54})$$

et large comme la 'première bosse' des sinus cardinaux ci-dessus, largeur que nous estimons -généreusement- à $\Delta q = \pi \sqrt{3} / l$. Par ailleurs, la vitesse caractéristique de diffusion associée à ce triplet vaut :

$$\frac{1}{T_{n_x, n_y, n_z}} = \frac{D_0 \pi^2}{l^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \approx D_0 q_{n_x}^2 + \delta \frac{1}{T} \quad (\text{II-55})$$

Lorsque n_x , n_y et n_z ne diffèrent pas entre eux de plus d'une unité, l'erreur $\delta \frac{1}{T}$ reste strictement inférieure à $3D_0 \pi^2 n_x / l^2$.

Dans la limite des grands vecteurs d'onde, les points significatifs de la figure de dispersion ont donc des coordonnées de la forme :

$$(q_{n_x} + \delta q, D_0 q_{n_x}^2 + \delta \frac{1}{T}) \quad (\text{II-56})$$

où l'erreur δq est majorée en norme par Δq , et où $\delta \frac{1}{T}$ reste un $O(q_{n_x})$.

Ainsi, l'écart $\delta \frac{1}{T}$ entre les points importants de la figure de dispersion et la parabole de Fick micro, loin de se réduire, peut donc potentiellement augmenter lorsque q augmente. Seules les erreurs relatives $\delta q / q_{n_x}$ et $\delta \frac{1}{T} / D_0 q_{n_x}^2$ sont assurées de tendre vers 0.

Ceci nous incite à revoir notre conception la limite microscopique des figures de dispersion. Manifestement, l'image de maxima d'intensité qui se concentreraient exactement le long de la parabole de Fick est fautive. La convergence vers la limite micro doit en fait plutôt être envisagée comme un accompagnement de la parabole de Fick 'micro' par un nuage de points de forte intensité, dont seul l'écart relatif à la parabole tend vers 0 quand q augmente.

• Zone de transition micro-macro

Il ressort des discussions précédentes que la figure de dispersion ici établie montre essentiellement la zone intermédiaire entre les échelles microscopiques et

macroscopiques du système. La physionomie de cette zone était pour nous la grande inconnue de ce début de chapitre.

Malgré le morcellement imposé par la structure de bande sous-jacente, ces zones apparaissent globalement peu complexes, avec en particulier -chose remarquable- des maxima d'intensité qui restent concentrés au voisinage de la parabole de Fick micro.

Nous allons voir à présent que cette propriété est commune à d'autres types de systèmes, cette fois-ci, massivement connectés.

4.3 Systèmes périodiques de billes pleines

4.3.1 Maillages mis en oeuvre

Les trois grand types de réseaux périodiques compacts ont été considérés :

- réseau cubique simple
- réseau cubique centré
- réseau cubique faces centrées

Les sphères sont pleines, imperméables, de diamètre $d = 1$. L'espace entourant les sphères a un coefficient de diffusion $D = D_0 = 1$ et une porosité $\phi = 1$.

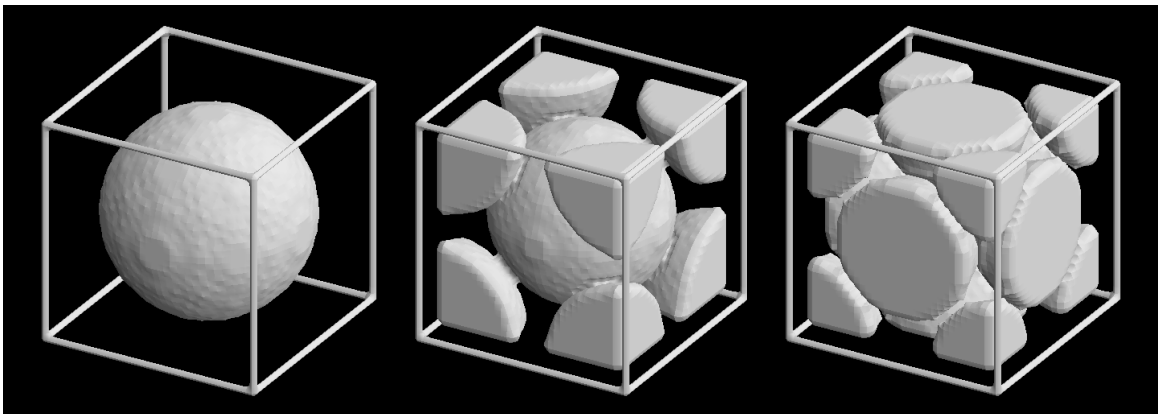


Figure II-16 : Mailles élémentaires des 3 réseaux périodiques de sphères utilisées dans les calculs. De gauche à droite : cubique simple, cubique centré, cubique faces centrées (maillages $32 \times 32 \times 32$). Les cadres ont une fonction purement esthétique, et sont légèrement plus grands que la véritable boîte de calcul.

Les principales caractéristiques des maillages utilisés sont résumées dans le tableau ci-après. Le jeu de la discrétisation du matériau fait que la porosité réalisée dans les maillages ne correspond jamais exactement à la porosité 'idéale' du système continu.

La tortuosité de chacun des trois systèmes a été évaluée dans la direction [100] en utilisant les mailles élémentaires ci-dessus comme échantillons poreux dans l'expérience numérique d'invasion de traceur décrite en Annexe II.

	cubique simple	cubique centré	cubique faces centrées
taille de maillage	32x32x32	32x32x32	32x32x32
pas de maillage	$\Delta x=0.03125$	$\Delta x=0.03610$	$\Delta x=0.04419$
côté de la boîte de calcul	$a=1$	$a=1.155$	$a=1.414$
porosité globale du maillage	0.4688	0.3193	0.2666
'vraie' porosité avant maillage	0.4764	0.3198	0.2595
seuil d'apparition de modes non physiques	$\frac{d^2}{TD_0} = 1660$	$\frac{d^2}{TD_0} = 1244$	$\frac{d^2}{TD_0} = 830$
tortuosité dans la direction [100] (numérique)	$\tau=1.420$	$\tau=1.499$	$\tau=1.603$

Tableau II-2 : Caractéristiques techniques des maillages de réseau de sphères utilisés

Dans le tableau suivant, nous confrontons les tortuosités ainsi trouvées à d'autres estimations rencontrées dans la littérature (cf Annexe I-B). Nos résultats sont du même ordre que les valeurs trouvées par Dunn et Bergman (1994, 1995) et Schwartz et al. (1994) avec d'autres méthodes numériques. Ils respectent en outre les bornes inférieures de Hashin et Shtrikman et de Milton. Nous relevons en revanche des incohérences en ce qui concerne les estimations de Maxwell-Fricke et de l'approche milieu effectif 'brutale', qui proposent ici des valeurs en dehors des bornes de Milton. Seule l'approche milieu effectif perturbative respecte les bornes et fournit des résultats proches de ceux des calculs numériques, quoique systématiquement supérieurs.

Source bibliographique	cubique simple	cubique centré	cubique faces centrées
Nos valeurs (numérique, éléments finis)	$\tau=1.420$	$\tau=1.499$	$\tau=1.603$
Maxwell -Fricke (1881) (=borne inférieure de Hashin et Shtrikman)	$(\tau >) 1.26$	$(\tau >) 1.34$	$(\tau >) 1.37$
Milieu effectif (approche brutale)	2.22	-15.75	-2.34
Milieu effectif (approche perturbative)	1.45	1.77	1.96
Milton (1980) McPhedran et Milton (1981)	$\tau > 1.33$	$\tau > 1.39$	$\tau > 1.43$
Dunn et Bergman (1994, 1995) Modes propres (numérique)	1.385		
Schwartz et al. (1994) Simulation de marche aléatoire			~1.8 (valeur relevée sur un graphique)

Tableau II-3 : Comparaison des tortuosités calculées avec quelques résultats de la littérature.

Pour chacun des trois systèmes, les figures de dispersion ont été calculées dans chacune des trois directions [001], [011], et [111] à raison de 40 modes par vecteur d'onde. Nous nous sommes aperçus en cours de travail que certaines données relatives au réseau cubique simple de sphères avaient déjà été publiées par Dunn et Bergman (1995). La comparaison (que nous avons jugée satisfaisante) est faite en Annexe II, et nous a apporté une nouvelle confirmation du bon fonctionnement de notre code de calcul.

Nous ne discutons ici que les résultats relatifs au réseau cubique centré, les autres réseaux ayant donné des résultats qualitativement similaires.

4.3.2 Réseau cubique centré

• Figures de dispersion

Nous visualisons ci-dessous les figures de dispersion obtenues pour le réseau cubique centré dans les trois directions [001], [011] et [111]. Le contraste a été réglé de sorte à complètement faire disparaître les portions de bandes non-significatives. Une telle association des deux types de données que sont les équations des bandes d'une part, et leur pondération dans le propagateur d'autre part, constitue une nouveauté par rapport au travail de Dunn et Bergman (1995).

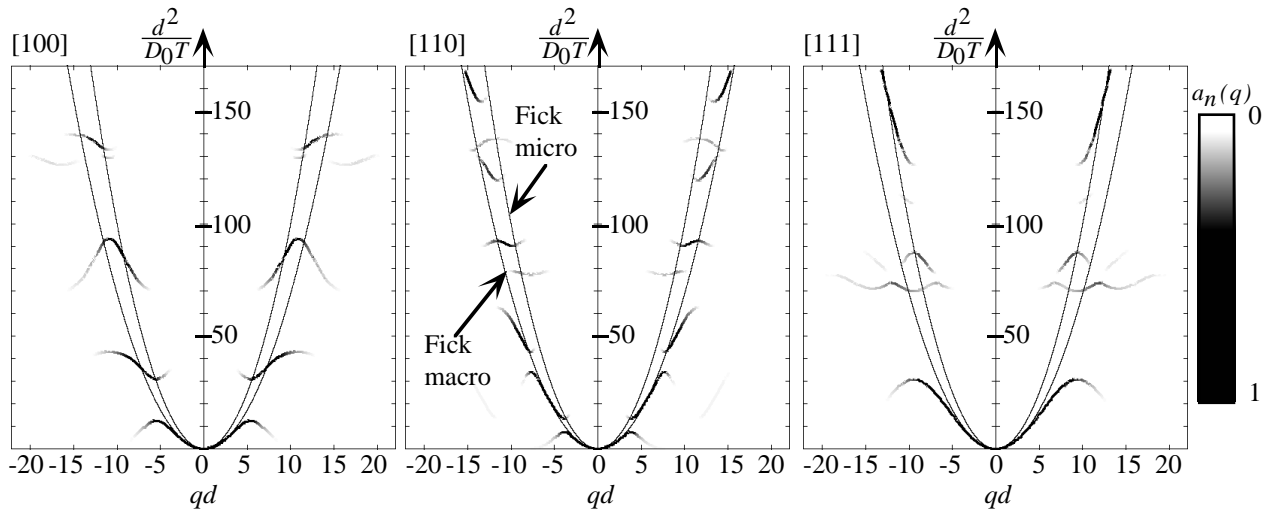


Figure II-17 : Figures de dispersion du réseau cubique centré de sphères pleines dans les 3 directions [001], [011] et [111]. Dans chaque figure sont tracées les deux paraboles d'équation $1/T=D_0q^2$ (Fick micro) et $1/T=(D_0/\tau)q^2$ (Fick macro) avec τ la tortuosité -isotrope- du système. 40 bandes calculées.

Les sommes des pondérations $a_n(q)$ des 40 bandes sont calculées ci-dessous pour chacune des 3 directions : les trois figures de dispersion peuvent être considérées complètes dans la gamme de vecteurs d'onde $[-10/a, 10/a]$.

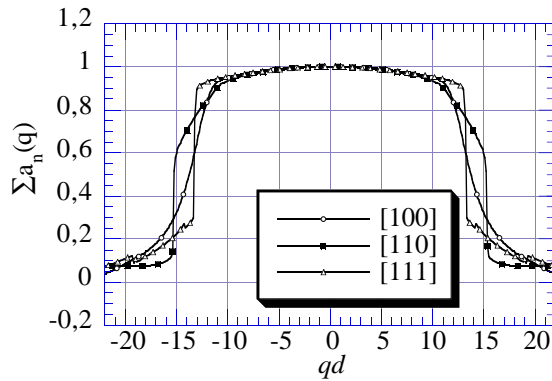


Figure II-18 : Somme des 40 premiers coefficients $a_n(q)$ pour les 3 figures de dispersion du réseau cubique centré de sphères pleines.

• Discussion

Un rapide examen des trois figures montre clairement qu'elles diffèrent selon la direction considérée. Nous avons là une illustration criante du fait que le phénomène de diffusion est sensible à l'anisotropie microstructurale du système. Néanmoins, ces trois figures ont en commun plusieurs traits de caractère.

• Bande fondamentale et limite des petits vecteurs d'onde

De même que dans le système précédent de cavités cubiques, la bande fondamentale se confond aux petits q avec la parabole de Fick macroscopique, et ce, quelle que soit la direction considérée. Cette propriété, peu visible sur nos figures de dispersion, apparaît mieux ci-dessous lorsque l'on considère directement le quotient de $1/T_0(q)$ et de cette parabole, à savoir la quantité :

$$\frac{\tau}{T_0(q)D_0q^2} \quad (\text{II-57})$$

Ce rapport reste en effet très proche de 1 pour les petits vecteurs d'onde, et ce, non seulement dans la direction [100] dans laquelle la tortuosité a été mesurée, mais aussi dans les deux autres directions [110] et [111]. Nous voyons ainsi comment notre système, bien que géométriquement anisotrope, développe à grande échelle des propriétés isotropes pour le transport par diffusion.

Le quotient (II-57) reste toujours inférieur ou égal à 1, et confirme ainsi, conformément à la bibliographique, que la parabole de Fick macroscopique constitue une borne supérieure infranchissable pour la bande fondamentale.

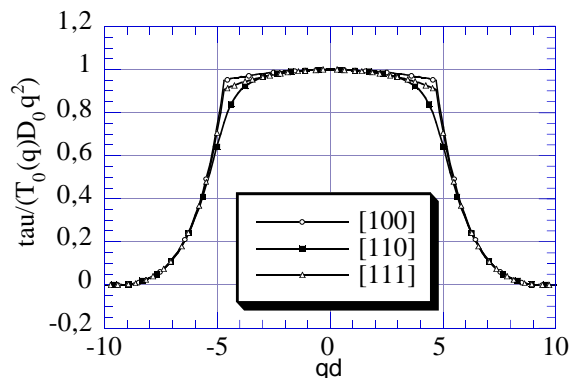


Figure II-19 : Réseau cubique centré de sphères : quotient de la bande fondamentale et de la parabole 'macroscopique' de Fick dans les trois directions [100], [110] et [111].

Nous vérifions enfin ci-après le rôle prépondérant de la bande fondamentale dans la zone des petits vecteurs d'onde. Les coefficients $a_0(q)$ des trois directions prennent en effet ici aussi des valeurs très proches de 1 dans cette gamme de q . La figure de dispersion se résume donc à nouveau à la seule parabole de Fick macroscopique au voisinage de $q = 0$. Une différence apparaît cependant par rapport au réseau de cavités cubiques. En effet, la zone dans laquelle $a_0(q)$ est proche de 1 paraît beaucoup plus large que pour le précédent système. Cette largeur est en fait difficile à interpréter, car la fonction $a_0(q)$ est toujours sujette à des changements brutaux aux endroits où la bande fondamentale rejoint d'autres bandes. Il est néanmoins certain que l'étendue de la zone sur laquelle la figure de dispersion se confond avec la parabole de Fick macroscopique devra être considérée comme une caractéristique importante du système.

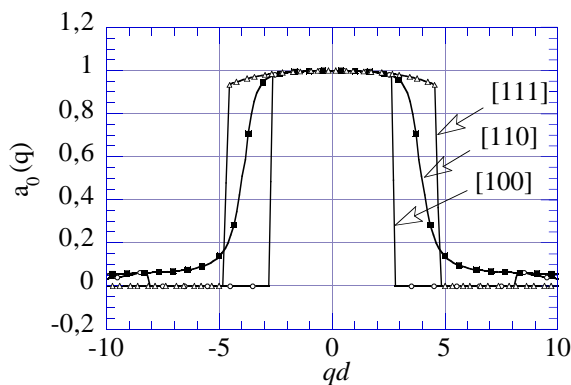


Figure II-20 : Réseau cubique simple de sphères : coefficients $a_0(q)$ de la bande fondamentale dans les trois directions [100], [110] et [111].

• limite 'microscopique' des grands vecteurs d'onde

Tout comme dans le système précédent, la gamme de longueurs d'onde explorées dans nos figures de dispersion tronquées se cantonne encore à des valeurs trop élevées pour prétendre avoir atteint la limite microscopique dans nos figures de dispersion.

• Zone d'échelles intermédiaires

Là encore, l'essentiel des données représentées sur les figures de dispersion correspondent à la zone de transition entre les échelles microscopiques et macroscopiques. Nous y observons le même phénomène que dans le système précédent, à savoir que, quelle que soit la direction considérée, et malgré la complexité de la structure de bande sous-jacente, les maxima d'intensité des coefficients $a_n(q)$ se localisent tous au voisinage des 2 paraboles micro et macro.

4.4 Conclusion

Le calcul numérique des modes propres de diffusion en milieu périodique a permis d'examiner les figures de dispersion de trois types de systèmes poreux très différents quant à leur topologie :

- un système homogène infini, sans obstacles

- un 'vrai' milieu poreux -dans le sens où il possède des zones imperméables qui font obstacle à la diffusion- dont la porosité est un assemblage de zones fermées complètement déconnectées.

- des empilements de sphères dont les pores sont à l'inverse extrêmement bien connectés.

Dans tous les cas, nous avons pu vérifier la propriété connue que la bande fondamentale se recolle par en dessous à la parabole macroscopique de Fick au voisinage de $q = 0$, et nous avons systématiquement constaté le rôle prépondérant que cette parabole acquiert alors dans la figure de dispersion.

Le fait marquant de ces observations reste néanmoins l'aspect général des figures de dispersion, qui se montrent d'une complexité bien moindre que les structures de bandes sur lesquelles elles s'appuient. En effet, loin de se développer dans tout l'espace $(q, \frac{1}{T})$, elle conservent en permanence leurs maxima d'intensité au voisinage des deux paraboles de Fick macroscopique et microscopique. Ces paraboles qui sont respectivement des courbes de référence dans la limite des très petits et des très grands vecteurs d'onde se révèlent donc être également des repères utiles pour situer la figure de dispersion entre ces deux cas extrêmes, dans ce que nous avons nommé la zone de transition micro-macro.

5. Figures de dispersion : premières simplifications

5.1 Position du problème

Un de nos objectifs premiers était de concevoir des outils simples aptes à décrire l'évolution temporelle du propagateur de diffusion $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ à vecteur d'onde \vec{q} fixé. Les figures de dispersion viennent de nous permettre de nous faire une idée du niveau de complexité de ces données. Le caractère agréable de leur représentation graphique ne doit cependant pas faire perdre de vue qu'elles ne sont qu'une version transformée du propagateur, et qu'elles retranscrivent intégralement le comportement de ce dernier jusqu'aux moindres détails.

Il serait donc imprudent de vouloir en faire un outil 'pratique' de description du transport par diffusion. D'une part toute les informations qu'elles contiennent ne sont pas nécessairement essentielles pour la compréhension des phénomènes physiques. En particulier, dans ce qui précède, il nous paraît prématuré de chercher à interpréter tous les détails de structure de bande dans la zone de transition micro-macro. D'autre part, nous pensons important de définir des outils de description qui soient accessibles à l'expérience. Or, le calcul d'une figure de dispersion à partir de la mesure du propagateur $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ ne peut se faire que par transformée de Laplace inverse, opération mathématique délicate, parfois imprécise sinon mal posée au plan numérique, surtout avec des données expérimentales -bruitées par essence-. Il est donc illusoire de vouloir retrouver par ce biais toute la finesse des figures de dispersion, du seul fait que les bandes y sont parfois si serrées que l'inversion numérique de Laplace serait incapable de les discriminer.

Il nous incombe donc à présent de savoir extraire de ces figures de dispersion des données conformes au cahier des charges suivant :

- Être définies d'une manière suffisamment 'rustique' et robuste pour être facilement accessibles à l'expérience, c'est à dire, à partir de mesures du propagateur $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$.
- Pouvoir participer à une description continue du passage micro-macro. En ce qui nous concerne, nous cherchons donc à garder des données qui dépendent du vecteur d'onde \vec{q} .
- Être simples d'interprétation tout en restant dignes d'intérêt. Le moins que nous demandons est que ces données soient porteuses d'un minimum d'information vis à vis du phénomène de changement d'échelle.

5.2 Simplification de la figure de dispersion

5.2.1 La vitesse moyenne de diffusion

Une démarche qui nous a paru naturelle est de chercher à localiser dans les figures de dispersion la position des maxima d'intensité par rapport aux deux paraboles de Fick micro et macro, en définissant pour chaque vecteur d'onde \vec{q} une sorte de vitesse de diffusion $\langle \frac{1}{T} \rangle(q)$ moyenne.

Nous espérons par cette approche 'échapper à la trivialité', en obtenant au minimum les deux comportements limites suivants, à savoir que :

1) Dans la limite des petits vecteurs d'onde, $\langle \frac{1}{T} \rangle(q)$ évolue comme :

$$\langle \frac{1}{T} \rangle(q) \underset{q \rightarrow 0}{\sim} \frac{D_0}{\tau} q^2 \quad (\text{II-58})$$

ce qui permettrait de transcrire le rôle prépondérant de la parabole macroscopique de Fick aux grandes échelles de longueur.

2) Dans la limite des grands vecteurs d'onde, $\langle \frac{1}{T} \rangle(q)$ se rapproche de la parabole microscopique de Fick selon* :

$$\langle \frac{1}{T} \rangle(q) \underset{q \rightarrow +\infty}{\sim} D_0 q^2 \quad (\text{II-59})$$

* Le signe \sim désigne l'équivalence mathématique, à savoir que deux fonctions $f(x)$ et $g(x)$ sont équivalentes au voisinage d'un point x_0 si et seulement si le quotient $f(x)/g(x)$ tend vers 1 quand x tend vers x_0 . En particulier, dans le cas de la limite microscopique, le fait que :

$$\langle \frac{1}{T} \rangle(q)/(D_0 q^2) \underset{q \rightarrow +\infty}{\rightarrow} 1$$

n'implique en rien que :

$$\left| \langle \frac{1}{T} \rangle(q) - D_0 q^2 \right| \underset{q \rightarrow +\infty}{\rightarrow} 0$$

Il nous reste cependant à trouver pour cette vitesse moyenne de diffusion une 'bonne' définition qui soit à la hauteur des espérances ci-dessus, ce qui, comme nous allons le voir maintenant, va se révéler être une tâche délicate.

5.2.2 La moyenne barycentrique : une moyenne triviale

Un moyen simple de définir une vitesse moyenne dans une figure de dispersion où les bandes $1/T_n(q)$ sont pondérées par des coefficients $a_n(q)$ est de prendre la moyenne arithmétique :

$$\left\langle \frac{1}{T} \right\rangle_a(q) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n(q) \frac{1}{T_n(q)} \quad (\text{II-60})$$

• Calcul exact de la moyenne arithmétique

Nous nous sommes en fait aperçus que la valeur de la moyenne ainsi définie est triviale et ne présente aucun intérêt pratique. Il faut pour cela revenir à la manière dont les coefficients $a_n(q)$ sont reliés aux modes propres de diffusion. Loin de toute considération numérique des paragraphes précédents, nous prenons comme milieu d'étude un système poreux périodique constitué uniquement d'une phase solide imperméable et de 'vides' où le coefficient de diffusion vaut D_0 . Nous reprenons pour les états propres la notation :

$$\varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) = u_{\vec{q},n}(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad \vec{r} \in V_p \quad (\text{II-61})$$

Nous notons toujours $\lambda_{\vec{q},n}$ les valeurs propres associées. Nous rappelons que V_p représente l'ensemble du volume poreux du matériau, et que \vec{q} est un vecteur de la première zone de Brillouin. Pour un vecteur d'onde \vec{q} quelconque, les vitesses de diffusion $1/T_n(\vec{q})$ et les pondérations $a_n(\vec{q})$ s'expriment alors selon :

$$\frac{1}{T_n(\vec{q})} = \lambda_{\vec{q},n} D_0 \quad \text{et} \quad a_n(\vec{q}) = \left| \left\langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} u_{\vec{q},n}^*(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \right|^2 \quad (\text{II-62})$$

où le vecteur \vec{q} a été décomposé en $\vec{q} = \vec{q} \oplus \vec{Q}$ avec $\vec{q} \in$ un vecteur de la première zone de Brillouin, et \vec{Q} un vecteur du réseau réciproque. La deuxième relation de Parseval (chapitre I) nous apprend alors que :

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{T} \right\rangle_a(\vec{q}) &= \sum_{n=0}^{+\infty} a_n(\vec{q}) \frac{1}{T_n(\vec{q})} = D_0 \sum_{n=0}^{+\infty} \lambda_{\vec{q},n} \left| \left\langle \varphi_{\vec{q},n}^*(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \right|^2 \\ &= D_0 \left\langle \vec{\nabla}(e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}) \cdot \vec{\nabla}(e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}) \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} = D_0 \langle \vec{q} \cdot \vec{q} \rangle_{\vec{r} \in V_p} \\ &= D_0 q^2 \end{aligned} \quad (\text{II-63})$$

• **Discussion**

La moyenne arithmétique de la figure de dispersion n'est donc autre que la parabole de Fick microscopique. Ce résultat se démontrerait de manière tout à fait similaire pour un système quelconque d'extension finie, ce qui nous conduit à penser qu'il reste en fait valable dans tout milieu poreux homogène quel qu'il soit. La vitesse moyenne $\langle \frac{1}{T} \rangle_a(\vec{q})$ se révèle ainsi d'une totale inutilité vis à vis de la description du changement d'échelle, et nous devons l'abandonner pour nos applications.

Le résultat ci-dessus a cependant des implications physiques fortes. Considérons en effet l'expression du propagateur à vecteur \vec{q} fixé :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n(\vec{q}) e^{-\frac{t}{T_n(\vec{q})}} \quad (\text{II-64})$$

La convergence de la série des $a_n(\vec{q})/T_n(\vec{q})$ entraîne la convergence uniforme de la dérivée temporelle du membre de droite. L'expression du propagateur peut donc être dérivée terme à terme selon :

$$\frac{\partial \mathcal{G}(\vec{q}, t)}{\partial t} = \sum_{n=0}^{+\infty} -\frac{a_n(\vec{q})}{T_n(\vec{q})} e^{-\frac{t}{T_n(\vec{q})}} \quad (\text{II-65})$$

d'où :

$$\frac{\partial \mathcal{G}(\vec{q}, t)}{\partial t} (t=0) = \sum_{n=0}^{+\infty} -\frac{a_n(\vec{q})}{T_n(\vec{q})} = -D_0 q^2 \quad (\text{II-66})$$

Il apparaît ainsi qu'à \vec{q} fixé, on peut faire un développement de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ en temps :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = 1 - D_0 q^2 t + o(t) = e^{-D_0 q^2 t} + o(t) \quad (\text{II-67})$$

Pour un vecteur \vec{q} fixé, il existe donc une gamme de temps courts pour lesquels $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ évolue comme le propagateur gaussien en milieu non-confiné. Ce résultat peut être vu comme une formalisation dans l'espace réciproque de l'idée intuitive qu'aux temps courts, l'essentiel des particules browniennes du fluide ne ressentent pas l'effet du confinement dans leur mouvement.

Néanmoins, la notion de 'temps courts' dont il est question ici est susceptible de dépendre du vecteur d'onde considéré. Rien n'implique en particulier l'existence d'une gamme de temps pour laquelle $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ serait voisin de la gaussienne $e^{-D_0 q^2 t}$ pour tous les \vec{q} à la fois. Notre résultat reste donc tout à fait compatible avec le comportement asymptotique en q^{-4} de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ à t fixé aux grands \vec{q} .

Il peut paraître surprenant que $\langle \frac{1}{T} \rangle_a(\vec{q})$ reste égal à $D_0 q^2$ même pour les petits vecteurs d'onde pour lesquels la parabole de Fick macroscopique a pourtant été identifiée comme l'élément prépondérant de la figure de dispersion. Ce paradoxe s'explique par le fait que dans sa définition, $\langle \frac{1}{T} \rangle_a(\vec{q})$ fait intervenir des valeurs de $1/T$

très élevées, qui, même avec un poids très faible, sont néanmoins susceptibles d'influer de manière sensible sur la valeur de $\langle \frac{1}{T} \rangle_a(\bar{q})$ -et elles influent effectivement, puisque la valeur de $\langle \frac{1}{T} \rangle_a(\bar{q})$ calculée correspond à la parabole microscopique, et non à la parabole macroscopique-. Or, lorsqu'on considère l'expression (II-64), il est clair que les plus fortes valeurs de $1/T_n(\bar{q})$ cessent de s'exprimer dans le propagateur dès que l'on considère des temps supérieurs aux $T_n(\bar{q})$ correspondant. Le paradoxe observé doit ainsi être considéré comme un 'paradoxe aux temps courts', imputable à ce que $\langle \frac{1}{T} \rangle_a(\bar{q})$ caractérise le comportement du propagateur de diffusion au voisinage de $t = 0$.

5.2.3 Recherche d'une autre définition de la moyenne

La principale faiblesse de la moyenne arithmétique des temps $1/T_n(\bar{q})$ semble être qu'elle ne caractérise le transport par diffusion que dans la limite des temps courts. Ceci suggère qu'une 'bonne' définition de la valeur moyenne des $1/T_n(\bar{q})$ à \bar{q} fixé doit faire intervenir le comportement de $\mathcal{G}(\bar{q}, t)$ sur une gamme de temps plus étendue.

Cependant, lorsqu'on examine le comportement de $\mathcal{G}(\bar{q}, t)$ dans la limite des temps longs, on constate que cette limite est elle aussi inapte à rendre compte de nos idées intuitives sur les figures de dispersion.

• Comportement du propagateur aux temps longs

Dans le cas d'un matériau périodique, $\mathcal{G}(\bar{q}, t)$ est aux temps longs équivalent à :

$$\mathcal{G}(\bar{q}, t) \approx a_0(\bar{q}) e^{-\frac{t}{T_0(\bar{q})}} \quad (\text{II-68})$$

Il n'est donc plus porteur d'information que sur la bande fondamentale, quand bien même celle-ci n'aurait pour le vecteur \bar{q} considéré qu'un poids $a_0(\bar{q})$ très faible dans la figure de dispersion. Ce comportement permet certes de récupérer l'information relative au comportement du matériau à l'échelle macroscopique, mais force est de constater que l'essentiel de l'information sur la figure de dispersion est perdu en ce qui concerne les zones 'de transition' et 'microscopique'. En outre, il a déjà été dit en début de chapitre que dans l'absolu, ce comportement aux temps longs ne peut plus s'interpréter dans le cadre de l'étude de la cinétique de diffusion des profils sinusoïdaux.

En ce qui concerne les milieux désordonnés, nous n'avons pas su établir d'exemples de figures de dispersion. Néanmoins, il a également déjà été dit en début de chapitre que les figures de dispersion en milieu périodique pouvaient servir de prototypes aux figures de dispersion dans le cas général, tant qu'on ne considère pas ce qui se passe au voisinage de l'axe $1/T = 0$. Dans le cas désordonné, nous pouvons donc les imaginer avec des maxima d'intensité regroupés autour des paraboles de Fick micro et macro, et avec quelques 'traces' d'information réparties dans le reste du plan $(q, 1/T)$.

Le comportement du propagateur aux temps longs sera alors à nouveau dicté par la partie la plus basse de la figure de dispersion possédant une intensité non-nulle -même très faible-. Dans le cas périodique, de telles zones existent situées bien en dessous des paraboles de Fick, et nous avons tout lieu de penser que ce sera encore le cas ici. Pire encore, nous démontrerons en fait au chapitre III que dans le cas

désordonné, elles s'étendent en fait pour tout \vec{q} jusqu'à l'axe $1/T = 0$, de sorte que même l'information sur la parabole macroscopique de Fick sera, à \vec{q} fixé, perdue aux temps longs. Ainsi, le comportement aux temps longs du propagateur à vecteur \vec{q} fixé ne sera à nouveau en rien représentatif des zones paraboliques de la figure de dispersion.

• **Bonne échelle de temps à prendre en compte**

Il ressort des discussions précédentes que selon l'échelle de temps (temps courts ou temps longs) sur laquelle le propagateur de diffusion est observé, diverses informations peuvent être obtenues dont le seul tort jusqu'à maintenant est de ne pas être aptes à 'quantifier' nos observations quant au positionnement de la figure de dispersion au voisinage direct des paraboles de Fick. Ces informations aux temps courts et aux temps longs ne sont cependant en rien des artefacts, et toutes contribuent à la connaissance du système étudié.

Nous pensons donc qu'il n'y a ni bonne, ni mauvaise manière d'étudier le propagateur, mais simplement tout un panel de différentes méthodes d'analyse qui renseignent chacune sur un aspect particulier du transport par diffusion. Dans notre cas, le fait que nous n'ayons pas encore réussi à retrouver les informations relatives à la position des maxima d'intensité dans la figure de dispersion signifie uniquement que nous n'avons par encore trouvé l'outil d'analyse adapté.

Nous pouvons rester sur l'idée, à \vec{q} fixé, d'observer l'évolution de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ plus loin qu'au simple voisinage de $t=0$, mais notre travail doit à présent porter sur l'identification d'une 'bonne' échelle de temps d'observation qui ne soit :

- pas trop étroite pour ne pas se cantonner dans la limite des temps courts qui, comme nous l'avons vu, est sans réel intérêt vis à vis du problème de changement d'échelle

- pas trop grande pour ne pas être dominés par des temps où la majorité de la figure de dispersion ne s'exprime plus.

Considérons l'expression (II-64) du propagateur de diffusion. Notre impression que, pour un vecteur \vec{q} donné, la figure de dispersion concentre la quasi totalité de son intensité sur un nombre limité de bandes -dont nous notons $\mathcal{J}_{\vec{q}}$ l'ensemble des indices n les désignant-, peut se formaliser en disant que nous prétendons pouvoir écrire le propagateur de diffusion sous la forme :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = R_{court}(t) + \sum_{n \in \mathcal{J}_{\vec{q}}} a_n(\vec{q}) e^{-\frac{t}{T_n(\vec{q})}} + R_{long}(t) \quad (\text{II-69})$$

$R_{court}(t)$ et $R_{long}(t)$ regroupent toutes les exponentielles décroissantes qui, du fait de leur faible poids dans la figure de dispersion, n'ont pas été retenues pour faire partie de l'ensemble $\mathcal{J}_{\vec{q}}$. Ils ont caractère de 'résidu', à savoir que :

$$R_{court}(t=0) \ll \sum_{n \in \mathcal{J}_{\vec{q}}} a_n(\vec{q}) \quad \text{et} \quad R_{long}(t=0) \ll \sum_{n \in \mathcal{J}_{\vec{q}}} a_n(\vec{q}) \quad (\text{II-70})$$

$R_{court}(t)$, résidu aux temps courts, et $R_{long}(t)$, résidu aux temps longs, rassemblent respectivement les exponentielles qui relaxent 'plus vite' et 'moins vite' que les exponentielles indicées dans $\mathcal{J}_{\vec{q}}$. Il est difficile en pratique de donner une définition précise à $\mathcal{J}_{\vec{q}}$, $R_{court}(t)$ et $R_{long}(t)$, mais ces simples considérations qualitatives nous donnent une idée de l'allure de l'évolution temporelle du propagateur à \vec{q} fixé.

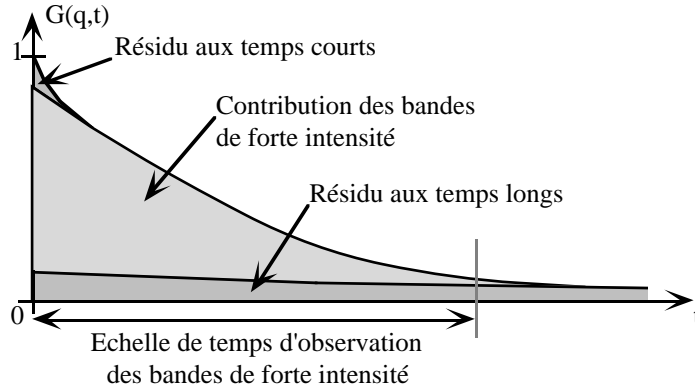


Figure II-21 : Allure caricaturale du propagateur de diffusion à vecteur d'onde fixé. Les zones grisées correspondent aux contributions de différentes parties de la figure de dispersion.

Dans la figure ci-dessus, les bandes de l'ensemble $\mathcal{J}_{\vec{q}}$ "s'expriment" pendant un intervalle de temps qui correspond grossièrement à leurs temps caractéristique de relaxation, c'est à dire, aux $T_n(\vec{q})$ ($n \in \mathcal{J}_{\vec{q}}$). Ce sont donc ces temps qui doivent être pris comme échelle de temps d'observation. Il est évident que dans un contexte expérimental, ces temps ne sont pas connus a priori. Il nous semble cependant possible d'obtenir un temps du même ordre de grandeur à partir de la mesure de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ en utilisant le temps $t_{\vec{q}}$ pour lequel :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t_{\vec{q}}) = \frac{1}{10} \quad (\text{II-71})$$

Nous pensons en effet que cette définition, certes extrêmement arbitraire, donne un bon indicateur du moment où finissent de relaxer les bandes qui portent l'essentiel (grossièrement ici : 90%) de l'intensité sur la figure de dispersion.

C'est ainsi que nous avons conçu -et retenu- pour la vitesse moyenne de diffusion une nouvelle définition sous forme de l'algorithme de calcul suivant :

1) Un vecteur \vec{q} étant fixé, nous déterminons à partir de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ le temps $t_{\vec{q}}$ tel que $\mathcal{G}(\vec{q}, t_{\vec{q}}) = 0.1$.

2) Nous effectuons dans l'intervalle $[0, t_{\vec{q}}]$, en jouant sur deux paramètres A et T , un ajustement au moindre carrés de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ par la fonction :

$$t \mapsto Ae^{-\frac{t}{T}} \quad (\text{II-72})$$

A est sans dimension. Sa présence est importante car il introduit une 'souplesse' sur la valeur de l'ajustement en $t = 0$, qui fait que le résidu aux temps courts tend à être ignoré lorsqu'il relaxe sur un temps très inférieur à $t_{\vec{q}}$. T est homogène à un temps, et sa valeur optimale T_{opt} donne la vitesse de diffusion moyenne recherchée selon :

$$\left\langle \frac{1}{T} \right\rangle(\vec{q}) = \frac{1}{T_{opt}} \quad (\text{II-73})$$

La qualité de l'ajustement elle même ne revêt ici qu'une faible importance. En effet, même en cas de mauvais fit, $\left\langle \frac{1}{T} \right\rangle(\vec{q})$ reste en permanence interprétable en tant qu'estimation de la position moyenne des maxima dans la figure de dispersion.

Nous espérons avec cette définition -et le reste de cette thèse nous donnera raison- avoir en main un outil pertinent pour décrire le passage micro-macro pour le transport par diffusion en milieu poreux. Une certitude que nous pouvons néanmoins déjà avoir est que l'outil ainsi construit répond d'ores et déjà aux deux autres points du cahier des charges initial :

- il définit une grandeur qui dépend du vecteur d'onde \vec{q} , donc qui permet de garder vis à vis du passage micro-macro une discussion en terme d'échelles de longueur.

- la procédure d'ajustement monoexponentiel qui est utilisée ne présente aucune difficulté pratique, est extrêmement robuste d'un point de vue numérique, et est de fait parfaitement adaptée au traitement de données expérimentales.

• Remarques

• Nous aurions pu nous contenter dès le début de chapitre de pratiquer un ajustement monoexponentiel de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$, sans chercher à examiner au préalable la structure des figures de dispersion. Un tel ajustement n'aurait néanmoins pas pu être pleinement justifié, d'autant plus que nous savions a priori le propagateur multiexponentiel. D'autre part, en cas de mauvais fit, nous aurions été incapable d'interpréter les résultats.

L'étude des figures de dispersion qui a été menée revêt une importance fondamentale dans le sens où :

- elle justifie l'emploi de l'ajustement monoexponentiel. En effet du fait que dans la figure de dispersions les maxima d'intensité sont très resserrés, le propagateur ne sera en général jamais très loin d'un comportement monoexponentiel pur dans notre domaine de fit.

- elle donne en permanence, quelle que soit la qualité de l'ajustement, une interprétation physique à la valeur de $1/T$ obtenue.

- Nous constatons une fois de plus en ce qui concerne l'échelle de temps $t_{\vec{q}}$ que les notions de temps courts et de temps longs n'ont rien d'universel en ce qui concerne le propagateur de diffusion, et qu'elle dépend fortement du vecteur d'onde considéré.

- Dans un matériau complètement déconnecté tel que le système de cavités cubiques, le propagateur de diffusion devient constant aux temps longs, et cesse donc de décroître. Pour les vecteur d'ondes situés au voisinage de $\vec{q} = 0$, il n'existe alors plus de temps $t_{\vec{q}}$ tels que $\mathcal{G}(\vec{q}, t_{\vec{q}}) = 0.1$. Dans un tel cas, nous posons $\langle \frac{1}{T} \rangle(\vec{q}) = 0$, ce qui situe d'emblée cette moyenne sur la parabole de Fick macroscopique -qui se trouve être précisément l'axe des q -.

5.3 Un coefficient de diffusion qui dépend de l'échelle de longueur

Avant d'utiliser la vitesse moyenne de diffusion pour étudier la transition micro-macro dans quelques cas concrets, nous avons désiré tout d'abord mieux finaliser cet outil. En effet :

- notre objectif est de situer cette vitesse moyenne par rapport aux paraboles de Fick micro et macro dans la figure de dispersion

- nous avons vu de plus que dans la limite des grands vecteurs d'onde, la figure de dispersion est susceptible de se maintenir autour de la parabole de Fick microscopique sans pour autant réellement tendre vers celle-ci

Il nous a ainsi paru préférable, plutôt que de travailler directement avec $\langle \frac{1}{T} \rangle(\vec{q})$, de considérer le quotient :

$$D(\vec{q}) = \frac{\langle \frac{1}{T} \rangle(\vec{q})}{q^2} \quad (\text{II-74})$$

L'outil ainsi défini est homogène à un coefficient de diffusion. Il caractérise toujours une cinétique moyenne de relaxation par diffusion d'un profil sinusoïdal de vecteur d'onde \vec{q} . Le comportement attendu pour $D(\vec{q})$ découle directement des propriétés des figures de dispersion dans les limites microscopiques et macroscopiques.

- dans la limite macroscopique, un vecteur unitaire \vec{u} étant fixé :

$$D(q\vec{u}) \xrightarrow{q \rightarrow 0} \frac{D_0}{\tau(\vec{u})} \quad (\text{II-75})$$

où $\tau(\vec{u})$ est la tortuosité du matériau dans la direction considérée.

- dans la limite microscopique :

$$D(q\vec{u}) \xrightarrow{q \rightarrow +\infty} D_0 \quad (\text{II-76})$$

la convergence étant cette fois-ci bien réelle.

Le principal intérêt de ce coefficient de diffusion est en fait 'esthétique'. Il est directement comparable aux grandeurs physiques traditionnelles que sont les coefficients de diffusion microscopiques et macroscopiques, et à la différence de $\langle \frac{1}{T} \rangle(\vec{q})$, il devrait rester stable en ordre de grandeur lorsque q varie, ce qui permettra une représentation graphique précise, sans besoin continu de 'zoomer' sur les zones de petit q .

6. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de définir une approche pour décrire 'continûment dans les échelles de longueur' la transition micro-macro pour la diffusion en milieu poreux. Elle consiste en l'étude de la dépendance temporelle du propagateur de diffusion $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ à vecteur d'onde \vec{q} fixé.

Un théorème mathématique montre que $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ possède une interprétation physique simple en milieu désordonné homogène : à tous temps, il est proportionnel à "l'amplitude projetée" (voir §2.1) d'un profil de concentration de traceur qui aurait été initialement créé sinusoïdal de vecteur d'onde \vec{q} à l'échelle microscopique, et qui 'relaxerait' librement par diffusion à travers le réseau poreux. $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ peut encore être interprété comme tel en milieu périodique tant qu'on ne considère pas la limite des temps longs. Le vecteur \vec{q} , où plutôt la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/q$ agit comme une échelle de longueur à laquelle le transport par diffusion est observé.

Le contenu 'physique' de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ à été examiné qualitativement au moyen des figures de dispersion pour quelques matériaux périodiques. Ces figures montrent en permanence des maxima marqués au voisinage de deux paraboles : les paraboles de Fick microscopiques et macroscopiques. La position relative de ces maxima par rapport à ces deux paraboles en fonction de \vec{q} paraît être une information pertinente de description continue du passage micro-macro.

Nous avons construit un objet théorique simple destiné à rendre quantifiable la disposition de ces maxima et de ces paraboles. Il s'agit d'un coefficient de diffusion $D(\vec{q})$ qui dépend de l'échelle de longueur. Il s'obtient par une simple procédure d'ajustement temporel monoexponentiel de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ dans la zone où il reste supérieur à

0.1. Un grand intérêt de $D(\vec{q})$ est qu'il a été conçu pour être accessible à l'expérience. Il ne représente qu'une maigre partie des informations physiques qui peuvent potentiellement être extraites de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ (et donc, des figures de dispersion), mais nous avons toutes raisons de croire qu'il peut constituer à lui seul un outil pertinent d'étude du passage micro-macro.

Notre objectif est à présent d'observer ce coefficient de diffusion $D(\vec{q})$ pour des systèmes poreux bien caractérisés, de sorte à juger de visu de la pertinence de son comportement vis à vis du phénomène de changement d'échelle. Ce travail, que nous avons réalisé aussi bien numériquement dans des matériaux périodiques modèles qu'expérimentalement dans de véritables systèmes désordonnés fait l'objet du prochain chapitre. Ce sera également l'occasion de connaître par le biais expérimental le comportement temporel de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ à \vec{q} fixé dans quelques systèmes désordonnés.

CHAPITRE III

Analyse temporelle du propagateur de diffusion II :
Étude de milieux désordonnés par RMN-GCP

1. Introduction

Le chapitre précédent nous a donné, au plan théorique, une première idée de la manière dont la dépendance temporelle du propagateur doit être appréhendée. L'aspect 'pseudo-parabolique' des figures de dispersion a en particulier retenu notre attention, et dans l'optique d'une meilleure compréhension de la transition micro-macro pour le transport par diffusion, nous avons proposé de quantifier cet aspect des choses à l'aide d'un coefficient de diffusion $D(\vec{q})$ qui dépend de l'échelle de longueur. L'étude numérique du chapitre II souffre cependant de deux limitations :

- elle a du être restreinte, pour raisons techniques, à des matériaux périodiques
- elle n'a pas su atteindre la limite microscopique des grands vecteurs d'onde

Dans ce chapitre qui regroupe l'ensemble du travail expérimental mené par RMN, nous cherchons à combler ces deux lacunes. D'une part nous étendons les investigations à des matériaux désordonnés, et d'autre part, par des moyens autres que les figures de dispersion, nous allons sonder les petites échelles de longueur -moyens expérimentaux et/ou numériques selon la nature désordonnée ou périodique du matériau-.

Le travail sur matériaux désordonnés s'est fait exclusivement par RMN. La mise au point des expériences a représenté une part importante de cette thèse, et a permis à terme de réaliser -à notre connaissance, pour la 3ème fois au monde depuis 1991- une mesure fine sur plusieurs décades du propagateur de diffusion dans des matériaux poreux modèles à matrice solide. Afin d'alléger les pages qui suivent, les détails techniques du travail n'ont pas été reportés dans le présent chapitre. Le lecteur intéressé pourra néanmoins les retrouver en intégralité en Annexe III.

Nous nous concentrons donc ici uniquement sur l'exploitation des résultats de mesure de propagateurs. Au plan expérimental, la figure de dispersion ne sera plus une donnée accessible, et nous nous contenterons essentiellement d'observer le coefficient de diffusion $D(\vec{q})$ extrait des mesures. Ce travail, complété par des calculs numériques de $D(\vec{q})$ en milieu périodique, donnera matière à discuter de la pertinence de ce coefficient vis à vis de la description du passage micro-macro. Le fait de pouvoir travailler sur des matériaux désordonnés permettra également d'étudier le comportement aux temps longs du propagateur de diffusion dans de tels systèmes, et de déterminer pour ceux-ci la structure des figures de dispersion au voisinage de l'axe des \vec{q} .

Les paragraphes qui suivent sont organisés comme suit. Dans un premier temps, nous présentons le travail expérimental mené sur des empilements de billes de verre saturés en eau. A ce niveau, nos mesures de propagateur ne seront analysées que dans le cadre des résultats déjà connus de la littérature. Nous utilisons ensuite ces résultats pour procéder à une étude du propagateur de diffusion dans le cadre de l'analyse temporelle développée au chapitre II. Nous pourrions préciser à ce niveau certaines idées et concepts sous-jacents à cette démarche, et consolider les bases théoriques de notre approche.

2. Étude par RMN d'empilements de billes de verre

Les premiers échantillons poreux que nous avons étudiés sont des empilements de billes de verre. Il constitue une version désordonnée des réseaux périodiques de sphères du chapitre précédent.

2.1 Granulométrie des échantillons

Notre désir est d'explorer expérimentalement sur un échantillon donné une grande gamme de longueurs d'ondes afin de caractériser le plus complètement possible le passage micro-macro pour le transport par diffusion. Malheureusement, à son niveau actuel de performance, la résonance magnétique nucléaire ne permettra guère de travailler sur beaucoup plus d'une décade (typiquement $20\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m}$). Nous avons donc décidé de nous accommoder de cette fenêtre restreinte en faisant des homothéties sur l'échantillon lui-même. Les billes de verre utilisées sont ainsi de 6 diamètres différents :

- $40\mu\text{m}$: "Glass Beads, Media for HPLC", Whatman, ref 4338-015
- $75\mu\text{m}$: "Glass Beads Acid Washed/Silanized $75\mu\text{m}$ ", Supelco, ref 59201
- $100\mu\text{m}$: "Glassperlen, 0.10-0.11 mm", B Braun Melsungen AG
- $210\mu\text{m}$: "Glass Beads Acid Washed/Silanized $250\mu\text{m}$ ", Supelco, ref 59203
- $475\mu\text{m}$: "Glassperlen, 0.45-0.5 mm", B Braun Melsungen AG
- 1.5mm : stock possédé au laboratoire, provenance inconnue

Nous avons tout d'abord vérifié leur granulométrie au granulomètre laser. Les courbes ci-dessous représentent, pour chaque échantillon, à une constante multiplicative près, une fonction $p(d)$ telle que $p(d)\delta d/d$ soit la proportion volumique de billes dont le diamètre est compris entre d et $d + \delta d$.

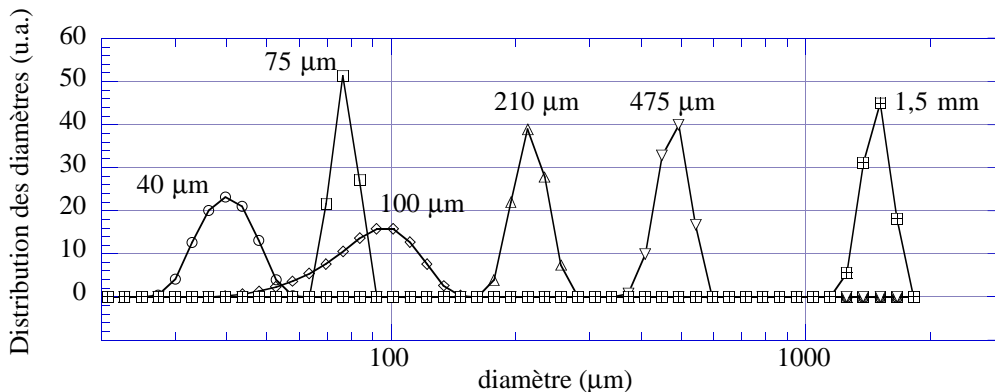


Figure III-1 : Granulométrie des 6 échantillons de billes. Les unités sont les mêmes d'une courbe à l'autre, de sorte que les 6 pics peuvent être comparés.

Les échantillons de diamètre nominal $75\mu\text{m}$, $210\mu\text{m}$, $475\mu\text{m}$ et 1.5mm présentent tous des distributions très piquées de largeur comparable, pratiquement à la limite de la précision de l'appareil. Nous considérerons que tous sont homothétiques. Les échantillons $40\mu\text{m}$ et $100\mu\text{m}$ ont quant à eux des distributions beaucoup plus larges. Nous les utiliserons quand même dans nos expériences, mais en gardant à l'esprit qu'ils ne pourront pas être directement comparés aux 4 autres.

2.2 Mesure du propagateur de diffusion 1. technique

2.2.1 Mise en place des échantillons

La présence de centres paramagnétiques à la surface d'un échantillon constitue une source importante d'artefacts dans les mesures de propagateurs de diffusion par RMN. Une étude par Résonance Paramagnétique Électronique (Annexe III) a montré que nos billes de verre contenaient quasiment toutes de l'oxyde de fer III à un taux de l'ordre de 1% en masse. Par esprit de précaution, nous avons cherché au maximum à éliminer l'oxyde situé à proximité immédiate de la surface des billes. Tous les échantillons, après avoir été nettoyés à l'éthanol et à l'acétone, ont ainsi été agités pendant 24h dans HCl 13M, puis rincés plusieurs fois à l'eau distillée avant d'être séchés à l'étuve une nuit à 110°C.

Pour chaque expérience de RMN, nous avons préparé les empilements de billes saturés d'eau de la manière suivante :

1 - 1cm environ de billes sèches sont versées dans un tube à essais en verre à bout rond et recouvertes d'eau désionisée en large excès.

2 - Pour des billes hydrophiles (la majorité des échantillons) le tube est agité de sorte à mettre les billes en suspension dans l'eau et chasser ainsi l'air initialement piégé dans l'empilement. On laisse ensuite les billes retomber dans le fond du tube tenu vertical (quelques secondes suffisent pour les plus fines).

2 bis - Pour des billes hydrophobes, on effectue un pompage sous vide primaire au dessus du tube de sorte à expulser par dilatation l'air contenu dans l'empilement. La pression est alors relâchée, et l'eau pénètre 'en force' dans l'échantillon.

3 - L'excès d'eau est retiré à la pipette Pasteur, puis les billes tassées en tapotant verticalement le tube sur la paillasse. L'opération est répétée jusqu'à consolidation totale du tas de billes.

4 - Les parois du tube sont enfin séchées au papier buvard.

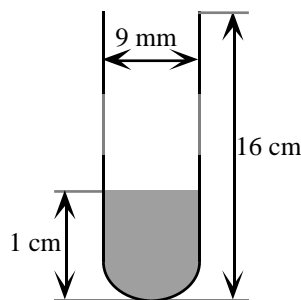


Figure III-2 : Mise en place des échantillons dans le tube à essais.

Le tube à essai est introduit directement dans la sonde RMN. Pendant les séries d'expériences (qui ont duré pour les plus longues jusqu'à 24h) il est maintenu ouvert afin d'éviter la formation de buée sur ses parois, buée gênante car susceptible de contribuer aux mesures.

2.2.2 Expérience RMN de gradient de champ pulsé (RMN-GCP)

La description faite ici de la technique de mesure de propagateur de diffusion par RMN restera très naïve. Un exposé plus complet est donné en annexe III, qui détaille l'aspect pratique de la RMN, les concepts de mécanique quantique sous-jacents, les choix techniques faits pour mener les expériences, ainsi que les étapes préalables de caractérisation des échantillons saturés.

Dans une expérience de RMN, l'échantillon est placé dans un champ magnétique \vec{B}_0 intense, de l'ordre de quelques Tesla. Ce champ a pour effet d'orienter les spins des noyaux d'hydrogène (protons) des molécules d'eau, et fait ainsi apparaître en chaque point du réseau poreux de l'échantillon une densité d'aimantation \vec{M}_0 colinéaire à \vec{B}_0 .

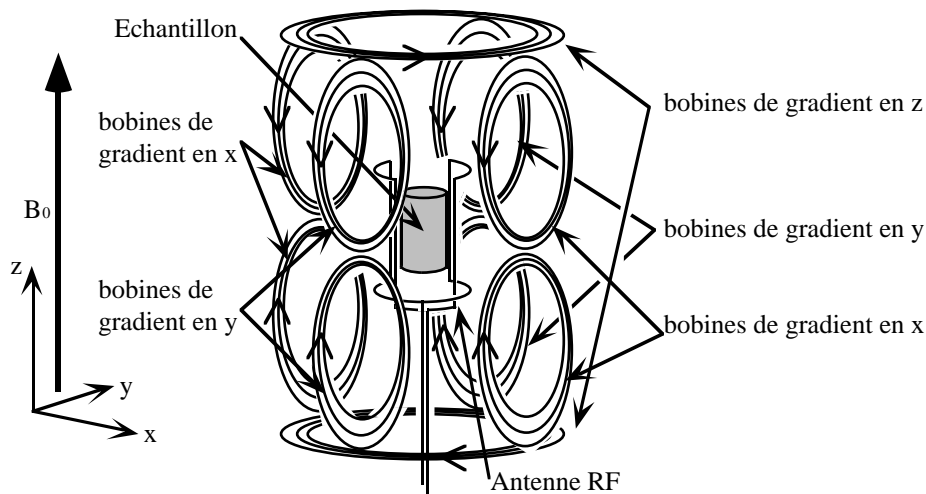


Figure III-3 : Système de bobines entourant l'échantillon dans le spectromètre RMN. Les flèches sur les bobines de gradients indiquent le sens de circulation du courant lors de leur activation.

Tout un jeu d'antennes et de bobines disposées autour de l'échantillon permet de jouer avec cette aimantation.

• L'antenne radiofréquence

Elle permet, en émettant une courte impulsion électromagnétique ad hoc (dite 'pulse RF'), d'écartier les densités d'aimantation locales $\vec{M}(\vec{r})$ de leur position d'équilibre de la même manière en tous les points \vec{r} de l'échantillon. Par interaction avec le champ magnétique, $\vec{M}(\vec{r})$ s'anime alors d'un mouvement de précession à une pulsation $\omega_0 = \gamma B_0$, dite 'pulsation de Larmor'. γ , dit 'rapport gyromagnétique', est une constante dépendant de l'élément chimique étudié. Pour le proton, il vaut $\gamma = 26.75 \cdot 10^7 \text{ rad } T^{-1} s^{-1}$. Dans nos expériences, le champ magnétique était de 2.35T, et la fréquence de travail associée était d'environ $\frac{\omega_0}{2\pi} \approx 100 \text{ MHz}$.

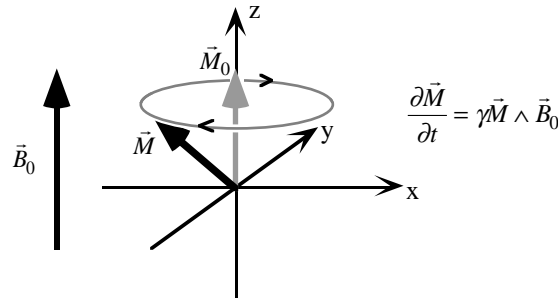


Figure III-4 : *Précession de Larmor de l'aimantation hors d'équilibre autour du champ magnétique.*

Ce mouvement de précession peut ensuite être détecté à l'aide de cette même antenne RF. Le signal mesuré porte le nom de Free Induction Decay (FID). Après traitement, il prend la forme d'une fonction complexe du temps qui donne, dans un repère tournant à une vitesse voisine de la pulsation de Larmor, une mesure instantanée de la composante horizontale de l'aimantation totale de l'échantillon selon :

$$S(t) = \int_{\vec{r} \in V_p} (M_x(\vec{r}, t) + iM_y(\vec{r}, t)) d^3r \quad (\text{III-1})$$

où V_p est le volume poreux du système saturé en eau.

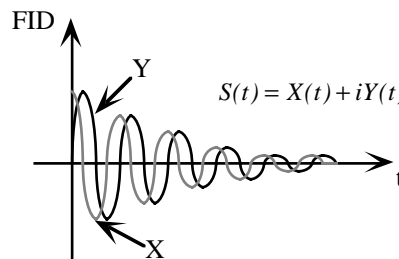


Figure III-5 : *Signal RMN typiquement recueilli derrière une impulsion radiofréquence ayant mis l'aimantation hors équilibre. Dans cette figure, la fréquence de rotation des spins est légèrement différente de la fréquence de rotation du repère tournant dans lequel la mesure s'effectue, ce qui explique les oscillations observées.*

Enfin, la précession des spins ne dure qu'un temps, et des phénomènes de relaxation tendent à terme à ramener $\vec{M}(\vec{r})$ vers \vec{M}_0 en tout point de l'échantillon. Dans nos expériences, ces temps de relaxation étaient typiquement de l'ordre de 1 à 3s.

• Les bobines de gradient

Elles permettent à certains instants choisis de superposer au champ magnétique principal \vec{B}_0 un champ inhomogène de forme contrôlée, de sorte à créer dans l'échantillon toute une distribution de pulsations de Larmor, linéaire en le vecteur position \vec{r} , selon :

$$\omega_0 \rightarrow \omega_0(\vec{r}) = \gamma B_0 + \gamma \vec{G} \cdot \vec{r} \quad (\text{III-2})$$

\vec{G} est dit 'gradient de champ'. Son intensité et sa direction peuvent être variées à volonté en ajustant la valeur des courants dans les bobines correspondantes.

Des applications brèves de tels gradients (les 'pulses de gradient') sont utilisées pour introduire en cours de précession dans le signal RMN une information relative à la localisation spatiale des espèces qui portent l'aimantation.

• Mesure de propagateur de diffusion par PGSE

Les pulses RF, les pulses de gradient, et les acquisitions de signal peuvent être combinés en 'séquences' afin de réaliser des expériences. Il existe une grande quantité de séquences qui permettent de mesurer des propagateurs de diffusion. C'est la plus simple d'entre elles, la PGSE (Pulsed Gradient Spin Echo) de Stejskal et Tanner (1965), que nous présentons à présent. Elle nous permettra de saisir le principe de ces expériences, tout en évitant de nous perdre dans les détails techniques.

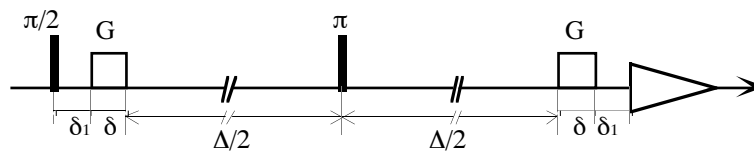


Figure III-6 : Séquence de PGSE (Stejskal et Tanner, 1965). L'axe horizontal représente l'axe des temps, les barres noires, des pulses RF, les rectangles blancs, des pulses de gradient, et le triangle en fin d'expérience, une acquisition de signal.

Détaillons en le fonctionnement. Pour simplifier, nous nous plaçons dans un repère ($x \odot y \odot z$) tournant autour de \vec{B}_0 à la pulsation de Larmor ω_0 . Dans ce repère, l'aimantation en précession paraît fixe quand aucun pulse RF ou de gradient n'est appliqué.

Suivons au cours du temps une molécule d'eau qui 'autodiffuse dans l'échantillon'. Nous supposons -même si cela n'est pas rigoureusement vrai physiquement- qu'elle est porteuse au repos d'une aimantation verticale m_0 . En début d'expérience, le pulse radiofréquence bascule l'aimantation initialement au repos d'un angle $\frac{\pi}{2}$ afin de la placer dans le plan horizontal, par exemple, selon l'axe $x \odot$. Si nous notons la composante horizontale de l'aimantation comme un nombre complexe :

$$m = m_{x \odot} + i m_{y \odot} \quad (\text{III-3})$$

celle-ci devient $m(t=0) = m_0$. Immédiatement, elle subit un pulse de gradient \vec{G} d'une durée δ très brève. Selon sa localisation \vec{r}_1 au moment du pulse, la molécule voit la phase de son aimantation modifiée selon :

$$m(\delta_1 + \delta) = m_0 e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}_1} \quad \text{avec} \quad \vec{q} = \gamma \vec{G} \delta \quad (\text{III-4})$$

La molécule est ensuite laissée libre de diffuser pendant une durée Δ , pour se rendre en un autre point \vec{r}_2 du réseau poreux. Le deuxième pulse RF introduit à mi-parcours pour raisons techniques, a pour unique effet de changer la phase de l'aimantation en son opposée. Ainsi :

$$m(\delta_1 + \delta + \Delta) = m_0 e^{+i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} \quad \text{(III-5)}$$

En fin de séquence, un deuxième pulse de gradient identique au premier change la phase de l'aimantation en fonction du point d'arrivée \vec{r}_2 de la molécule. Finalement, au moment de l'acquisition :

$$m(\delta_1 + \delta + \Delta + \delta + \delta_1) = m_0 e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad \text{(III-6)}$$

Il apparaît ainsi que la phase de l'aimantation ne dépend que du vecteur déplacement $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ subi pendant le temps Δ , mais pas du point de départ \vec{r}_1 , ni du point d'arrivée \vec{r}_2 . Le signal RMN $S(\vec{q}, \Delta)$ obtenu est donc la somme des contributions élémentaires $e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ de chaque molécule, pondérées par leur densité de probabilité $G(\vec{r}, \Delta)$ de s'être déplacées d'un vecteur \vec{r} pendant le temps Δ -probabilité qui n'est autre que le propagateur de diffusion-. Ainsi :

$$S(\vec{q}, \Delta) \propto \int_{\vec{r}} G(\vec{r}, \Delta) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 r \quad \text{(III-7)}$$

A une constante multiplicative près, le signal mesuré n'est autre que la transformée de Fourier $\mathcal{G}(\vec{q}, \Delta)$ du propagateur de diffusion. Expérimentalement, $\mathcal{G}(\vec{q}, \Delta)$ s'obtient ainsi par la simple renormalisation :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, \Delta) = \frac{S(\vec{q}, \Delta)}{S(\vec{q} = 0, \Delta)} \quad \text{(III-8)}$$

• **Lien avec l'expérience de diffusion d'un profil sinusoïdal**

En dépit de l'exposé ci-dessus qui peut en paraître très éloigné, l'expérience de gradient de champ pulsé est en fait très proche de l'expérience de diffusion d'un profil sinusoïdal. Une autre manière, plus géométrique de voir cette expérience, est en effet la suivante.

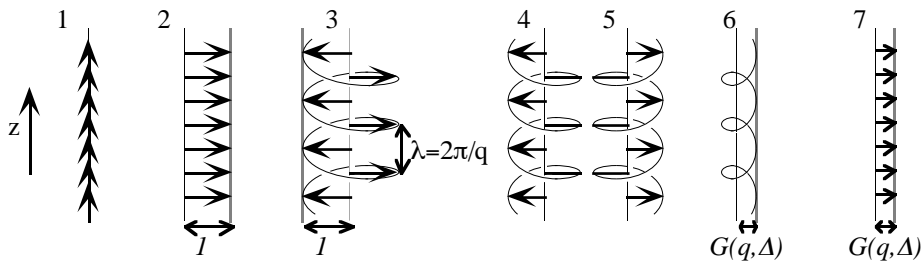


Figure III-7 : Technique de gradient de champ pulsé : Évolution de l'aimantation dans l'échantillon en cours d'expérience.

Nous considérons, dans le repère tournant à la pulsation de Larmor, l'évolution de l'aimantation au cours de la séquence. A nouveau, dans cet exposé, nous ne prenons pas en compte les effets de relaxation.

1 - En début d'expérience, l'aimantation est relaxée et alignée selon l'axe z (axe imposé par le champ \vec{B}_0).

2 - L'effet du premier pulse radio fréquence est de basculer cette aimantation dans le plan horizontal. Après cet étape, elle pointe en tous points de l'échantillon dans la même direction.

3 - Pendant le premier pulse de gradient, que nous supposons appliqué dans la direction z (cf. figure ci-dessus), il existe à travers l'échantillon un gradient vertical de vitesse de rotation des spins. Il en résulte après ce pulse un profil d'aimantation 'vrillé' avec une longueur d'onde $\lambda = 2\pi/q$ inversement proportionnelle à l'intensité et à la durée du gradient appliqué, avec pour vecteur d'onde :

$$\vec{q} = \gamma \vec{G} \delta \quad (\text{III-9})$$

4 - 5 - 6 : Pendant le temps Δ , ce profil en hélice, qui, ne l'oublions pas, est porté par les molécules d'eau elles-mêmes, diffuse à travers le réseau poreux selon la loi de Fick. Il se comporte ainsi comme le profil de concentration sinusoïdal d'un traceur imaginaire qui diffuserait dans les pores. Le pulse π appliqué entre 4 et 5 a pour seul effet d'inverser le sens de vrillage du profil.

6 : En vertu du théorème du début du chapitre II, au terme du temps Δ , le profil a perdu par diffusion un facteur $\mathcal{G}(\vec{q}, \Delta)$ en amplitude par rapport à l'étape 3.

7 : Le dernier pulse de gradient a pour effet de refocaliser l'aimantation afin de la rendre détectable et de pouvoir mesurer l'amplitude de l'hélice finale.

• Aspects pratiques (Annexe III)

1 - Dans les faits, la séquence de PGSE se révèle être extrêmement sensible à toute sortes d'artefacts, en particulier ceux relatifs aux inhomogénéités de champ \vec{B}_0 systématiquement créées dans les pores par les contrastes de susceptibilité magnétique entre l'eau et la matrice solide du système. C'est ainsi une autre séquence de la littérature, plus complexe en même temps que plus robuste, que nous avons utilisée pour nos mesures. Celle-ci est décrite en Annexe III, accompagnée d'une description des aménagements et/ou modifications auxquels nous avons dû procéder pour sa mise en oeuvre.

2 - Nous n'avons pas pris en compte ci-dessus les effets de relaxation. Sous réserve que la relaxation RMN induite à l'interface solide-pore de l'échantillon par la présence d'éventuels éléments paramagnétiques ne soit pas trop forte, ces effets ne sont en fait pas aptes à remettre en cause la formule (III-8).

3 - Nous avons en revanche implicitement supposé ci-dessus que les pulses de gradient étaient infiniment courts. En pratique, la durée typique d'un pulse de gradient est de 1ms, temps pendant lequel une molécule d'eau parcourt environ $3\mu m$. Cette diffusion pendant les pulses de gradient crée dans toute séquence "réelle" des pertes supplémentaires de signal qui dépendent de la force de gradient appliquée.

Nous considérons ainsi dans la suite que la formule (III-8) doit être corrigée en :

$$\frac{S(\vec{q}, \Delta)}{S(\vec{q} = 0, \Delta)} \equiv I(\vec{q}, \Delta) = \mathcal{G}(\vec{q}, \Delta) \text{Att}(\vec{q}) \quad (\text{III-10})$$

où $\text{Att}(\vec{q})$, que nous nommons 'fonction d'atténuation', rend compte des pertes supplémentaires de signal lors du vrillage et du 'dévissage' de l'aimantation.

2.3 Mesure du propagateur de diffusion 2. résultats

2.3.1 Eau distillée libre

Afin de disposer d'un point de comparaison pour les mesures sur les billes de verre qui seront présentées par la suite, nous montrons ici dans un premier temps des mesures pratiquées sur un échantillon d'eau distillée 'libre'. Dans le cas présent, le propagateur n'est autre que la fonction de corrélation gaussienne de Van Hove du fluide non-confiné décrite au chapitre I, à savoir :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, \Delta) = e^{-D_0 q^2 \Delta} \quad (\text{III-11})$$

Par ailleurs, la fonction d'atténuation $\text{Att}(\vec{q})$ pouvait ici être estimée de manière théorique (cf. Annexe III).

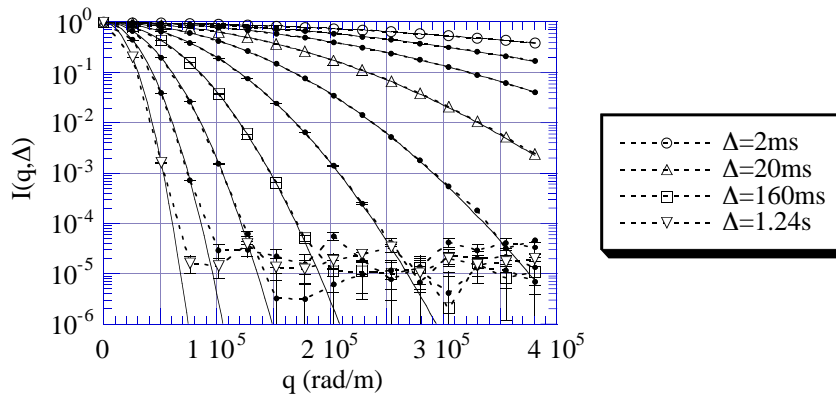


Figure III-8 : Intensité de signal $I(q, \Delta)$ dans l'eau distillée. Chaque courbe représente un temps de diffusion Δ particulier. Les temps de diffusion sont 2, 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640 et 1280ms. En guise de repères, certaines courbes sont marquées de symboles géométriques (voir légende). Les courbes continues représentent la valeur théorique des mesures. Les gradients utilisés vont de 0 à 150G/cm, et sont parallèles à l'axe vertical du tube à essais.

Nous pouvons voir que dans nos conditions d'expérience, la mesure de propagateur est pratiquement parfaite sur plus de 4 décades. La saturation qui apparaît autour de 10^{-5} correspond vraisemblablement au niveau de bruit.

Dans l'optique d'une analyse temporelle du propagateur, nous avons effectué pour chaque valeur de vecteur d'onde un ajustement monoexponentiel des données en fonction du temps, conformément à l'expression théorique de $I(\vec{q}, \Delta)$:

$$I(\vec{q}, \Delta) = Att(\vec{q}) \times e^{-D_0 q^2 \Delta} \quad (\text{III-12})$$

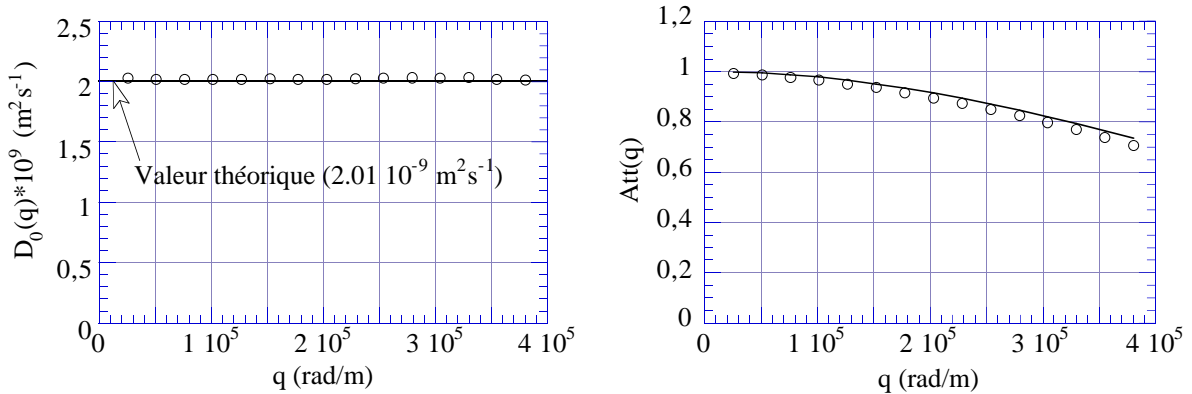


Figure III-9 : Résultats des ajustements monoexponentiels sur les mesures de propagateur dans l'eau libre : A gauche : coefficient de diffusion (cercles ouverts). La ligne continue indique le coefficient de diffusion 'vrai' tabulé dans la littérature. A droite : facteur de perte de signal au vrillage-dévrillage (cercles ouverts). La ligne continue est le résultat d'un calcul a priori à partir des constantes de temps de l'expérience (cf. Annexe III).

Les coefficients de diffusion $D_0(q)$ obtenus par ajustement ont une moyenne de $2.025 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ avec un écart type $0.007 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, soit une valeur extrêmement proche des $2.01 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ tabulés par Krynicki et al. (1978). Ce résultat nous a permis de vérifier la bonne calibration des gradients sur notre appareil.

Le facteur de perte de signal par diffusion pendant les phases de codage-décodage $Att(\vec{q})$ est enfin lui aussi en très bon accord avec son estimation théorique.

2.3.2 Billes de verre - résultats

Les propagateurs ont été mesurés dans tous les échantillons pour les temps de diffusion suivants (Figure III-10) : 2 ms , 5 ms , 10 ms , 20 ms , 40 ms , 80 ms , 160 ms , 320 ms et 640 ms . Pour quelques échantillons, des mesures ont été faites de manière ponctuelle à des temps supérieurs.

Nous avons également effectué des mesures à 'petits gradients' sur les billes de $75 \mu\text{m}$ (Figure III-11), le but étant, dans l'optique de l'étude du passage micro-macro, d'avoir des données exploitables pour des longueurs d'onde aussi grandes que possible devant la taille des billes. Les temps Δ explorés ont été les suivants : 20 ms , 40 ms , 80 ms , 160 ms , 320 ms , 640 ms , 1.28 s , 2.56 s , 5.12 s et 10.24 s . Ces mesures à des temps parfois très longs devant le temps de relaxation RMN de l'eau ont nécessité le développement d'une séquence de pulses spécifique présentée en Annexe III.

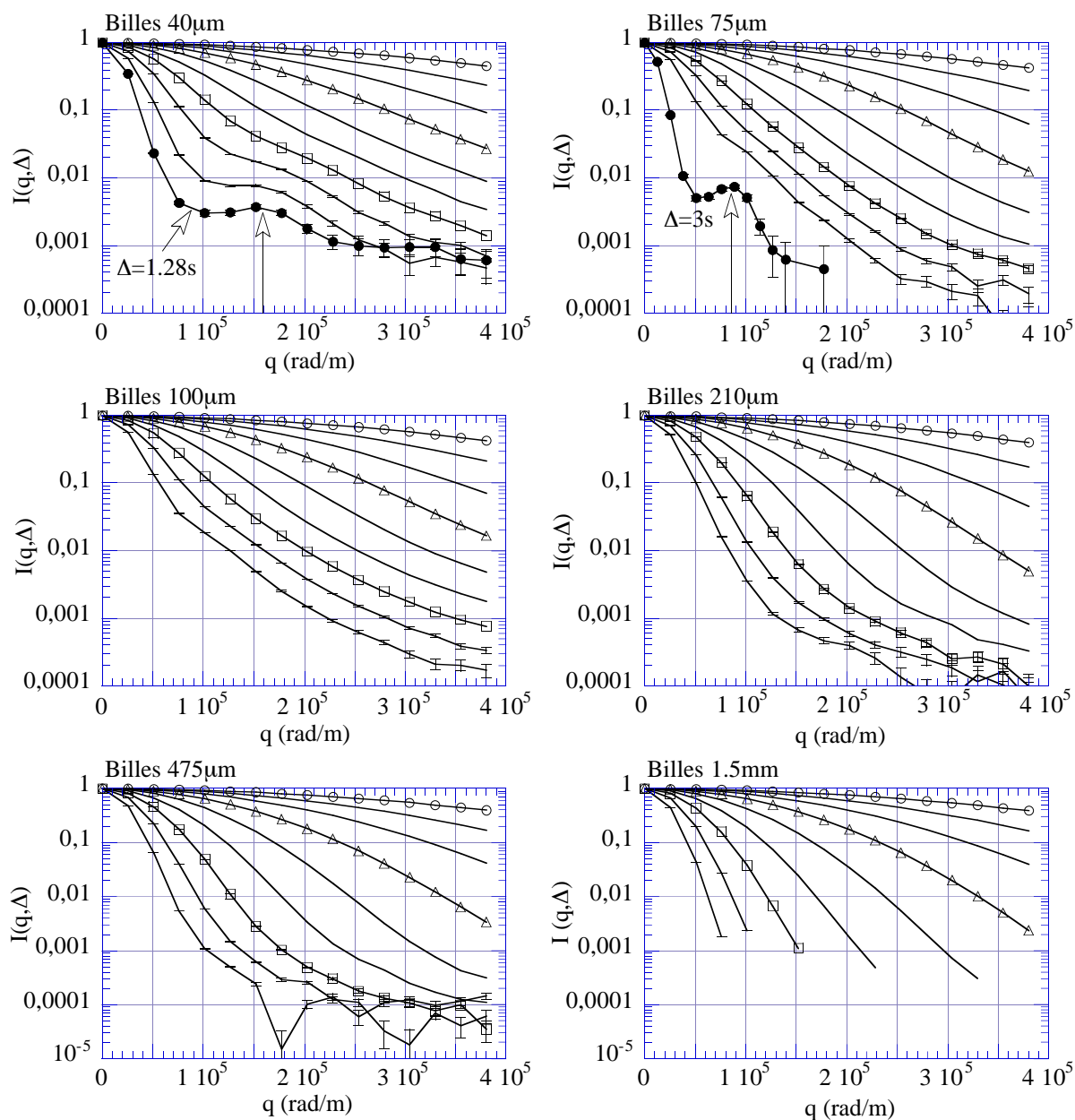


Figure III-10 : Intensités de signal $I(q, \Delta)$ dans les 6 échantillons de billes. Chaque courbe représente un temps de diffusion Δ particulier. Sauf mention spéciale, les valeurs de Δ utilisées sont 2, 5, 10, 20, 40, 80, 160, 320 et 640ms. En guise de repères, les courbes à 2ms sont marquées de cercles, les courbes à 20ms, de triangles, et les courbes à 160ms de carrés. Les barres d'erreur n'ont été portées que lorsqu'elles présentaient sur les graphes une hauteur significative. Les forces de gradients appliquées vont de 0 à 150G/cm, par pas de 10G/cm.

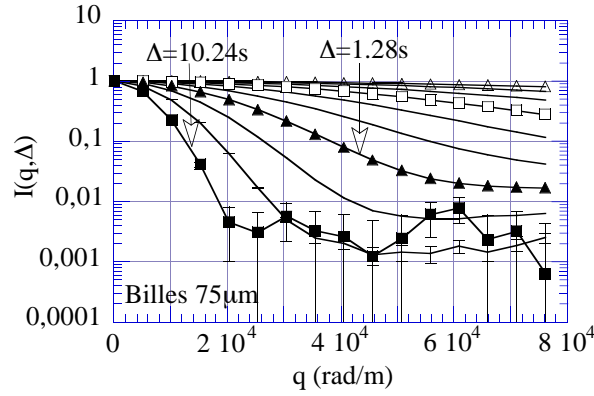


Figure III-11 : Intensités de signal $I(q, \Delta)$ dans les billes de $75 \mu\text{m}$. Chaque courbe représente un temps de diffusion Δ particulier. Les valeurs de Δ utilisées sont 20, 40, 80, 160, 320, 640ms et 1.28, 2.56, 5.12 et 10.24s. En guise de repères, les courbes à 20ms sont marquées de triangles, et les courbes à 160ms de carrés. Les barres d'erreur n'ont été portées que lorsqu'elles présentaient sur le graphe une hauteur significative. Les forces de gradients appliquées vont de 0 à 30G/cm, par pas de 2G/cm.

2.3.3 Billes de verre - interprétations 'classiques'

Nous confrontons maintenant les mesures aux résultats connus de la littérature (présentés au chapitre I).

• Coefficient de diffusion dépendant du temps

Le coefficient $D(\Delta)$ caractérise la courbure à l'origine du propagateur de diffusion $\mathcal{G}(\vec{q}, \Delta)$ selon :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, \Delta) = e^{-D(\Delta)q^2\Delta} + O(q^3) \quad (q \text{ variable, } \Delta \text{ fixé}) \quad (\text{III-13})$$

Notre manière de regarder les résultats de mesure $I(\vec{q}, \Delta)$ comme le produit du propagateur $\mathcal{G}(\vec{q}, \Delta)$ par une fonction d'atténuation de codage-décodage $Att(\vec{q})$ conduit naturellement à adapter cette expression en :

$$\frac{I(\vec{q}, \Delta)}{Att(\vec{q})} = e^{-D(\Delta)q^2\Delta} + O(q^3) \quad (\text{III-14})$$

Nous avons estimé (Annexe III) que dans nos billes, la diffusion pendant les phases de codage et de décodage doit se faire dans des conditions proches d'une diffusion non-confinée. Nous avons ainsi utilisé comme fonction $Att(\vec{q})$ celle mesurée sur l'eau libre.

Nous déterminons expérimentalement $D(\Delta)$ par ajustement aux moindres carrés de la formule (III-14) sur une gamme de vecteurs \vec{q} suffisamment étendue pour être sensible à la courbure du propagateur, et suffisamment restreinte pour rester proche du caractère local de la véritable définition de $D(\Delta)$. Les données prises en compte ont ainsi été celles pour lesquelles $I(\vec{q}, \Delta) \geq 0.1$. Nous avons en effet observé que nous obtenions sur celles-ci des ajustement de bonne qualité en même temps qu'un rapport signal/bruit généralement inférieur au % pour $D(\Delta)$.

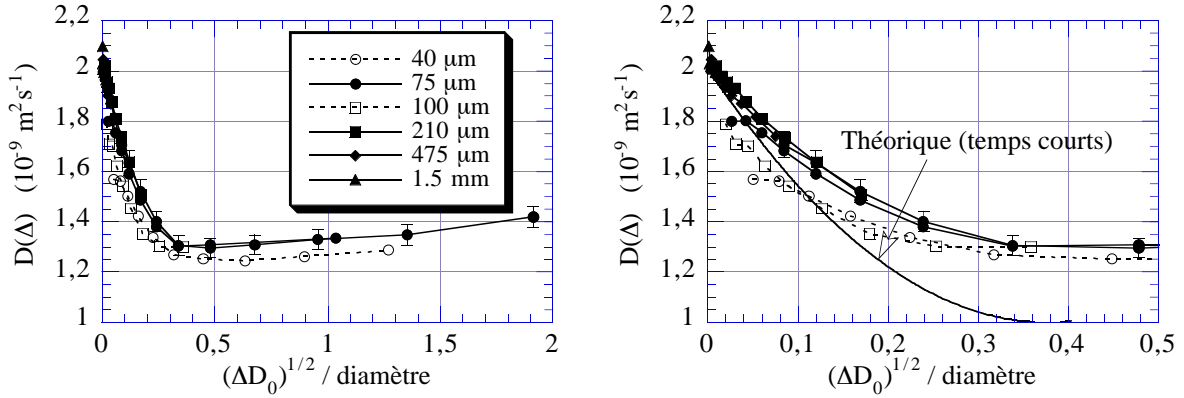


Figure III-12 : Mesure de $D(\Delta)$ dans les 6 échantillons. A gauche : vue d'ensemble. A droite : zoom sur les petits temps ; les données sont comparées à l'estimation théorique de $D(\Delta)$ aux temps courts proposée par Mitra et al. (1992, 1993). Seules les barres d'erreur significatives ont été portées.

Les résultats obtenus répondent globalement au comportement qualitatif attendu, à savoir une courbe qui part au temps nul du coefficient de diffusion D_0 de l'eau libre, qui décroît puis qui se stabilise sur une valeur correspondant à D_0 / τ où τ est la tortuosité du matériau. Pour les temps les plus longs, nous trouvons une tortuosité de 1.43 ± 0.05 pour les billes de $75 \mu\text{m}$, et de 1.56 dans les billes de $40 \mu\text{m}$. Ces valeurs sont parfaitement encadrées par les tortuosités calculées au chapitre II pour les empilements périodiques de sphères.

Comparons la cinétique de décroissance aux temps courts avec l'expression théorique de Mitra et al. (1992, 1993) (voir fin du chapitre I) :

$$D(\Delta) = D_0 \left\{ 1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{s}{\phi} \sqrt{D_0 \Delta} - \bar{K} \frac{s}{6\phi} D_0 \Delta + O((D_0 \Delta)^{\frac{3}{2}}) \right\} \quad (\text{III-15})$$

Lorsqu'on part de $\Delta = 0$, la courbe théorique reste tout d'abord proche des données relatives aux échantillons monodisperses (symboles noirs), puis elle se positionne très rapidement en dessous des points de mesure. Ceci est en fait en plein accord avec des observations expérimentales et des simulations de dynamique Brownienne menées antérieurement par Schwartz et al. (1994) : ces auteurs ont montré que dans les empilements désordonnés de sphères, le développement de $D(\Delta)$ aux temps courts décrochait des courbes expérimentales sitôt franchie la valeur $D(\Delta) / D_0 = 0.8 - 0.85$. La confrontation expérience-théorie, à défaut d'être bonne, présente donc ici les mêmes imperfections que celles décrites dans la littérature. La qualité de nos mesures s'en trouve donc confortée, en même temps que se poserait la question du véritable domaine de validité du développement (III-15).

Les rapports signal/bruit de nos expériences sont enfin suffisamment bons pour nous autoriser à observer les courbes plus en détail. Force est alors de faire les remarques suivantes :

- Sur la figure de droite, une nette discrimination apparaît entre les billes de 40 et 100 μm d'une part (symboles blancs), et le reste des échantillons d'autre part (symboles noirs). Ceci tend à confirmer à l'intérieur de chacun des deux groupes le caractère homothétique des échantillons déjà observé par granulométrie laser.

- Nous démontrons en annexe I-B que $D(\Delta)$ est une fonction strictement décroissante de Δ . Or, dans les billes de $75\mu m$, comme dans celles de $40\mu m$, il apparaît une légère remontée de ce coefficient aux temps longs. Une telle remontée de $D(\Delta)$ n'a été observée dans aucun des travaux théoriques de Schwartz et al. (1994), Sen et al. (1994) ou Bergman et Dunn (1995). Il peut être bien sûr tentant de chercher à attribuer cette anomalie aux diverses imperfections potentielles de l'expérience (dont une liste est donnée en Annexe III). Mais une autre source d'erreur pourrait néanmoins provenir de la manière dont $D(\Delta)$ a été mesuré : non comme la véritable dérivée seconde d'une fonction en $\bar{q} = 0$, mais comme le résultat d'un ajustement sur toute une gamme de valeurs de \bar{q} . Nous n'aurons alors pas réellement mesuré $D(\Delta)$, mais une grandeur voisine. Tanner (1978), dans le cadre d'une étude de la diffusion dans un système unidimensionnel partitionné par des barrières perméables, avait déjà observé cette légère différence de comportement entre le $D(\Delta)$ 'vrai' et le $D(\Delta)$ expérimental obtenu par ajustement gaussien, sans en comprendre à l'époque l'origine. Les résultats de l'analyse temporelle nous donneront les éléments pour éclairer ce point dans un cadre plus théorique, exempt d'incertitudes expérimentales.

• Observation de la loi de Debye-Porod

Il s'agit du comportement asymptotique de $\mathcal{G}(\bar{q}, \Delta)$ en q^{-4} présenté au chapitre I, valable à tous temps :

$$\mathcal{G}(\bar{q}, \Delta) = \frac{Cste(\Delta)}{q^4} + O\left(\frac{1}{q^6}\right) \quad (\text{III-16})$$

Nous avons cherché à l'observer sur nos données (Figure III-13), après les avoir préalablement débarrassées de leur pondération en $Att(\bar{q})$.

A Δ fixé, les valeurs de q pour lesquelles le régime de Porod est attendu sont (voir chapitre I) :

$$q \gg \frac{2\pi}{l_D(\Delta)} = \frac{2\pi}{\sqrt{6D_0\Delta}} \quad (\text{limite "l}_D\text{"}) \quad \text{et} \quad q \gg \frac{2\pi}{R} \quad (\text{limite "R"}) \quad (\text{III-17})$$

où R est le rayon de courbure caractéristique de l'interface. Nous prenons pour R le rayon des billes, bien que cela ne soit pas tout à fait exact : en effet, en chaque point de contact entre 2 billes, l'interface solide-pore connaît en toute rigueur une singularité où sa courbure devient infinie.

L'observation des pentes en q^{-4} revêt un caractère aléatoire d'un échantillon à l'autre. Les billes de $100\mu m$ par exemple, montrent des pentes pratiquement parfaites. Les billes de $75\mu m$, ainsi que leurs échantillons 'homothétiques', ont en revanche des pentes légèrement plus fortes (intermédiaires entre q^{-4} et q^{-5}).

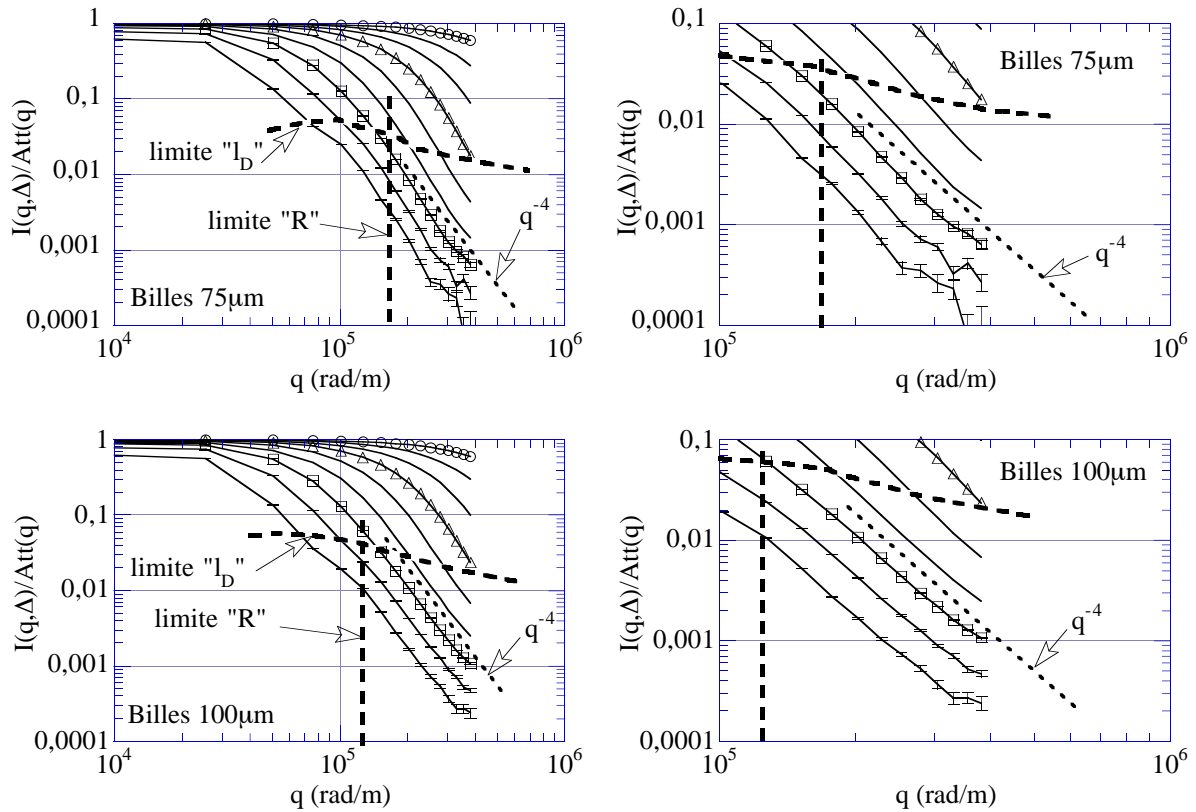


Figure III-13 : "A la recherche des régimes de Porod" : billes de $75\mu\text{m}$ et de $100\mu\text{m}$. Les limites d'apparition théoriques de ce régime sont en trait pointillés gras. Les figures de droite sont des zooms des figures de gauche.

Nous devons souligner ici que nos expériences, du fait du niveau de bruit et de la gamme limitée des vecteurs d'onde 'explorables' ne donnent qu'un accès restreint à la zone d'observation du régime de Porod. Sur les figures ci-dessus, nous sommes encore très proches des limites de ce domaine, de sorte que les conditions " q très grand devant" ne sont pas pleinement satisfaites. Ainsi l'apparition 'précoce' de la loi de Porod dans les billes de $100\mu\text{m}$ est peut être à attribuer à la granulométrie particulière de cet échantillon. Les pentes plus fortes trouvées sur les billes de $75\mu\text{m}$ pourraient quant à elles être rapprochées de résultats de calcul de propagateur menées par simulation de dynamique Brownienne à la limite de la transition vers le régime de Knüdsen par Pasquier (1995) dans un système de billes parfaitement monodisperses, et qui montrent également des pentes incertaines dans cette zone réduite d'observation.

• Effets de diffraction

Ils correspondent à l'apparition dans le propagateur des informations relatives aux corrélations à deux points de la phase poreuse. Ils sont visibles sur les échantillons de $40\mu\text{m}$ et de $75\mu\text{m}$, où naissent clairement aux temps longs des bosses de diffraction pour des longueurs d'onde qui correspondent à la taille des billes, à savoir $2\pi/40\mu\text{m} \approx 160000 \text{ rad.m}^{-1}$ et $2\pi/75\mu\text{m} \approx 84000 \text{ rad.m}^{-1}$ respectivement. Nous reproduisons en cela les observations expérimentales faites par le passé par Callaghan et al. (1991) et Sen et al. (1995).

Pour des empilements monodisperses, la hauteur de cette bosse n'est pas sensée dépendre de la taille des billes. Or, dans les billes de $75\mu\text{m}$, elle apparaît plus marquée et plus intense que dans les billes de $40\mu\text{m}$. Ceci tient peut-être à la différence de granulométrie entre les deux échantillons.

2.4 Conclusion

Le bon accord constaté entre nos mesures de RMN et les résultats de la littérature permettent d'affirmer que, malgré toutes les difficultés expérimentales, nous disposons à présent de données fiables quant au propagateur de diffusion dans un empilement désordonné de sphères. Dans le cadre de l'analyse temporelle du propagateur que nous développons, ces données vont à présent pouvoir venir compléter utilement les données numériques obtenues au chapitre II sur des systèmes périodiques.

3. Retour à l'analyse temporelle du propagateur

Nous cessons donc à présent de nous focaliser sur les seuls empilements de billes de verre pour revenir à des considérations plus générales sur le propagateur de diffusion. A ce stade du manuscrit, nous estimons avoir en main suffisamment de données sur différents types de matériaux, tant désordonnés (mesures de RMN) qu'ordonnés (simulation numérique des réseaux cubiques de sphères et de boîtes fermées) pour poursuivre les discussions entamées au chapitre II.

Nous nous replaçons dans le cadre de ce que nous nommons l'analyse temporelle, à savoir l'étude de l'évolution temporelle du propagateur à \vec{q} fixé. Le but de cette fin de chapitre est d'examiner globalement cette évolution dans les divers systèmes étudiés, ainsi que de mener nos premières observations du coefficient de diffusion dépendant de l'échelle de longueur.

3.1 Introduction - Rappels sur les milieux périodiques

Les discussions menées en fin du chapitre II suggèrent que le comportement temporel à \vec{q} fixé du propagateur de diffusion en milieu périodique peut grossièrement ce partager en 3 périodes de temps :

- **temps courts**

Le propagateur de diffusion se comporte comme le propagateur en régime non-confiné, à savoir que :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = e^{-D_0 q^2 t} + o(t) \quad (\vec{q} \text{ fixé, } t \text{ variable}) \quad (\text{III-18})$$

- **temps intermédiaires : régime pseudo-exponentiel**

Il s'agit des temps qui sont pris en compte pour la mesure du coefficient de diffusion $D(\vec{q})$ dépendant du temps. Le fait que la répartition des maxima dans les figures de dispersion soit resserrée autour des paraboles de Fick fait que le comportement du propagateur, bien qu'en toute rigueur multiexponentiel, devrait rester proche d'un comportement monoexponentiel.

• **temps longs**

Le comportement du propagateur est dominé par les bandes les plus basses de la figure de dispersion. Dans la limite des temps tendant vers l'infini, seule subsiste la contribution de la bande fondamentale, à savoir :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = a_0(\vec{q})e^{-\frac{t}{T_0(\vec{q})}} + O(e^{-\frac{t}{T_1(\vec{q})}}) \quad (\vec{q} \text{ fixé}) \quad \text{(III-19)}$$

Le propagateur adopte donc -véritablement cette fois ci- un comportement monoexponentiel décroissant.

A présent, nous cherchons à vérifier ces propriétés et à savoir ce que deviennent ces trois régimes pour un matériau désordonné. L'étude des temps intermédiaires sera essentiellement consacrée aux premières observations du coefficient de diffusion dépendant de l'échelle d'espace défini au chapitre II.

• **Choix de points test**

Nous avons sélectionné de manière tout à fait arbitraire parmi les systèmes de sphères quatre couples matériau-vecteur d'onde. Les évolutions temporelles du propagateur pour chacun de ces couples serviront d'exemples récurrents dans ce qui suit. Ils sont inventoriés dans le tableau ci-dessous.

q_0/q	Échantillon	nature des données	q (rad.m ⁻¹)
0.104	475 μm	expérimentales	127000
0.55	75 μm	expérimentales	152000
0.909	cubique simple (diamètre billes=1)	numériques	6.9115 direction [100]
3.3	75 μm	expérimentales	25400

Tableau III-1 : Couples sélectionnés et leur rapport q_0/q . Le vecteur d'onde q_0 renvoie pour chaque système au diamètre d des billes, et vaut $q_0=2\pi/d$. Dans la colonne de droite sont indiqués les véritables vecteurs d'onde lors des expériences et/ou des calculs.

Honneur a été fait aux données expérimentales. Ce sont en effet les seules données relatives à des systèmes désordonnés, systèmes qui n'ont pu jusqu'à maintenant être aussi complètement étudiés que les systèmes périodiques. Les couples ont été également choisis de sorte à avoir des rapports q_0/q étalés en ordre de grandeur autour de 1. En d'autres mots les longueurs d'ondes associées aux quatre couples balayent de manière très large une gamme d'échelle de longueur qui encadre la taille des billes.

3.2 Les temps courts

Le régime de diffusion quasi-non confinée aux temps courts, outre son aspect intuitif, est une véritable propriété mathématique du propagateur. Elle a été démontrée au chapitre II pour les matériaux périodiques, et serait tout aussi démontrable pour des matériaux quelconques de taille finie. Nous avons toutes raisons de croire qu'elle peut s'étendre à tout matériau -même infini-, du moment que ce dernier possède une taille de

pore minimum qui permette de définir un temps caractéristique de 'quasi-non-confinement' commun à tout l'ensemble du réseau poreux.

Nous comparons ci-après en semi-log l'évolution aux temps courts du propagateur pour chacun des couples tests avec le propagateur gaussien 'non-confiné'. Le calcul du propagateur 'vrai' dans le réseau cubique simple a demandé une approche numérique spécifique exposée en Annexe III. Étant donné que les données expérimentales ne sont définies qu'à une constante multiplicative $Att(\bar{q})$ près, nous ne cherchons pour celles-ci qu'à observer un éventuel 'parallélisme' des courbes pointillées avec la droite continue.

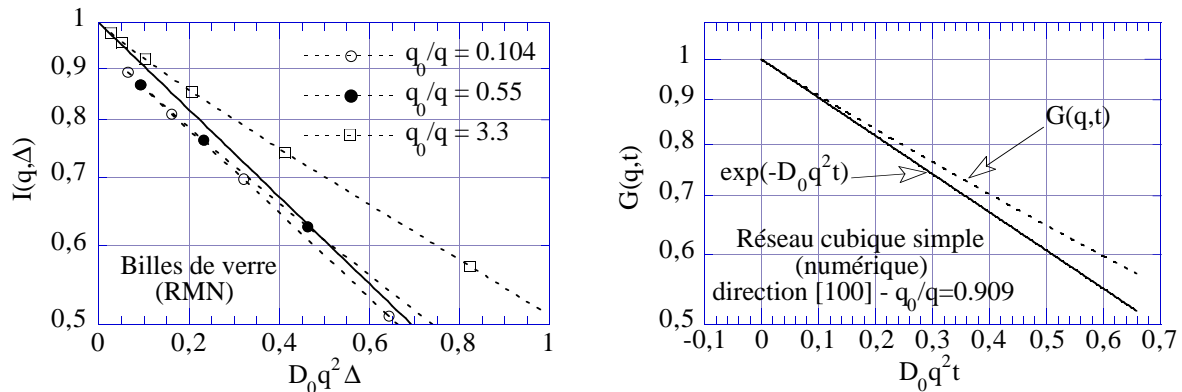


Figure III-14 : A gauche : zoom aux temps courts sur le propagateur à \bar{q} fixé dans les empilements désordonnés (expérimental). A droite : zoom aux temps courts sur le propagateur à \bar{q} fixé dans l'empilement cubique simple (Numérique ; la méthode de calcul est décrite en annexe III). Dans ces deux graphes semi-log, les droites en trait continu indiquent la pente du propagateur non-confiné.

Sur les deux graphes, le propagateur non-confiné apparaît globalement plus pentu que le propagateur en milieu poreux, mais légèrement seulement. Ainsi, si parallélisme des courbes il y a au temps nul, cette propriété s'annonce extrêmement fine d'observation.

Il nous semble impossible ici de confirmer ou d'infirmer l'existence du régime non-confiné rien qu'à l'oeil sur nos seuls graphes. L'observation peut néanmoins être affinée en ce qui concerne les données numériques. Nous disposons en effet sur celles-ci d'une précision suffisante pour suivre au voisinage du temps nul la quantité suivante :

$$t \mapsto \frac{1 - \mathcal{G}(\bar{q}, t)}{D_0 q^2 t} \quad (\text{III-20})$$

Nous l'observons dans la figure III-15, où elle tend de manière très nette vers 1 en $t = 0$.

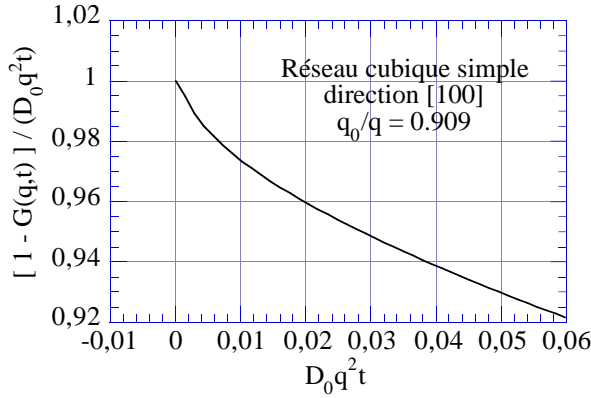


Figure III-15 : Taux d'accroissement au voisinage du temps nul du propagateur de diffusion au point $q_0/q=0.909$ dans le réseau cubique simple de sphères.

Nous avons donc ici confirmation du régime asymptotique annoncé.

Si nous revenons au graphe semi-log III-14, nous pouvons également nous faire une idée de la zone dans laquelle il aurait fallu rechercher ce régime : une petite zone extrêmement limitée où le propagateur évolue typiquement entre 1 et 0.99. Cette observation s'est ici montrée possible dans le cas numérique. En revanche, il est clair qu'il est illusoire de chercher à faire de même dans le cas expérimental : nous n'aurons en général jamais accès à des temps suffisamment courts, ni à la précision de mesure nécessaire pour explorer correctement la zone concernée.

Nous devons mentionner cependant le cas d'un matériau poreux particulier dans lequel ce régime des temps courts est extrêmement bien visible : l'échantillon d'eau libre dans le tube à essais. Ce système peut en effet être regardé comme représentatif d'un matériau poreux totalement déconnecté qui posséderait des pores de l'ordre du *cm*. L'effet de confinement à l'échelle macroscopique est certain : aucune molécule d'eau ne peut s'échapper du tube. Le coefficient de diffusion associé est donc très exactement nul. L'étude expérimentale de cet échantillon menée précédemment a cependant montré qu'aux échelles d'espace et de temps de la RMN, les effets de confinement étaient pratiquement invisibles, et que le propagateur mesuré était presque partout indiscernable d'avec le propagateur gaussien non-confiné.

3.3 Les temps intermédiaires - Le coefficient $D(q)$

3.3.1 Rappels du chapitre II

Le régime des temps intermédiaires est le lieu de mesure du coefficient $D(\vec{q})$. Il a été défini au chapitre II. Il constitue avec un deuxième nombre $A(\vec{q})$ -adimensionnel cette fois- le couple de paramètres optimal qui permet, à \vec{q} fixé, un ajustement temporel monoexponentiel aux moindres carrés de nos données selon :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) \approx A(\vec{q}) e^{-D(\vec{q})q^2 t} \quad (\vec{q} \text{ fixé, } t \text{ variable}) \quad \text{(III-21)}$$

Nous rappelons que seules les données pour lesquelles $\mathcal{G}(\vec{q}, \Delta)$ est supérieur à 0.1 doivent être prises en compte dans l'ajustement.

Un intérêt de $D(\vec{q})$ apparaît immédiatement vis à vis de mesures expérimentales. Selon nous, les résultats 'bruts' de mesure et le propagateur peuvent être vus comme étant reliés selon :

$$I(\vec{q}, \Delta) = Att(\vec{q}) \times \mathcal{G}_{\text{expérimental}}(\vec{q}, \Delta) \quad (\text{III-22})$$

En ce qui concerne la détermination de $D(\vec{q})$, l'ajustement peut donc être mené indifféremment sur $I(\vec{q}, \Delta)$ ou sur $\mathcal{G}_{\text{expérimental}}(\vec{q}, \Delta)$. Il est ainsi possible par la voie de l'analyse temporelle de traiter les résultats de mesure avec précision, même quand $Att(\vec{q})$ est mal connu. C'est là un avantage de ne considérer que la dépendance temporelle des données. Par comparaison, pour le coefficient de diffusion dépendant du temps $D(\Delta)$, pour lequel c'est la dépendance en \vec{q} qui doit être considérée, $I(\vec{q}, \Delta)$ et $\mathcal{G}_{\text{expérimental}}(\vec{q}, \Delta)$ ne sont pas équivalents, et la moindre erreur sur $Att(\vec{q})$ peut s'avérer pénalisante.

3.3.2 Mesures dans les billes de verre

$D(\vec{q})$ a été calculé dans tous les échantillons. Comme les données utilisées étaient très peu bruitées, nous n'avons pas jugé nécessaire d'effectuer de calcul d'erreur. Nous avons en outre rejeté les points $q \approx 5.10^3 \text{ rad.m}^{-1}$ pour les billes de $75 \mu\text{m}$, et $q \approx 2.5 \cdot 10^4 \text{ rad.m}^{-1}$ pour les autres échantillons. Nous estimons en effet que pour ces vecteurs d'onde, les acquisitions n'ont pas été poussées assez loin en temps pour faire un échantillonnage correct de la plage d'ajustement où $\mathcal{G}(\vec{q}, \Delta)$ est supérieur à 0.1.

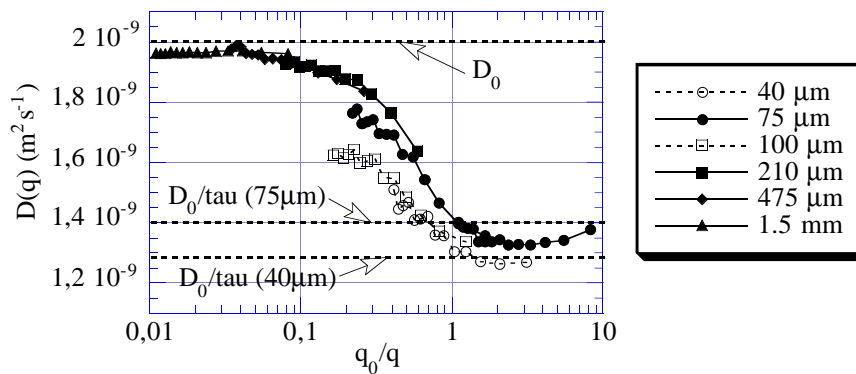


Figure III-16 : Coefficients de diffusion $D(q)$ mesurés dans les empilements de billes de verre. En abscisse, le vecteur d'onde q_0 se réfère à la taille des billes selon : $q_0 = 2\pi/\text{diamètre}$. Nous avons indiqué le coefficient de diffusion D_0 de l'eau libre, et ce même coefficient réduit du coefficient de tortuosité τ pour les échantillons de $40 \mu\text{m}$ et $75 \mu\text{m}$.

Dans la figure ci-dessus, les vecteurs d'onde ont été renormalisés à l'aide du diamètre des billes : tout se passe comme si celles-ci étaient toujours de diamètre 1, et que l'axe des abscisses représentait directement la longueur d'onde à laquelle est sondé le transport par diffusion. Le côté gauche du graphique se réfère ainsi aux échelles microscopiques, et le côté droit, aux échelles macroscopiques.

L'allure générale des courbes obtenues nous rassure immédiatement quant à la pertinence de $D(\bar{q})$ pour l'étude du passage micro-macro. Conformément à notre cahier des charges du chapitre II, il subit une évolution très claire lorsqu'on progresse dans les échelles de longueur : pratiquement égal à D_0 dans le domaine microscopique, il décroît à l'approche de l'échelle de longueur des billes et semble ensuite se stabiliser autour de sa valeur 'macroscopique' D_0 / τ où τ est la tortuosité du matériau.

La figure ci-dessus constitue donc bien une description continue du passage micro-macro dans un empilement désordonné de sphères. Outre son aspect globalement décroissant, nous voyons qu'elle donne d'emblée des renseignements quantitatifs vis à vis du changement d'échelle :

- Il est possible de chiffrer la gamme d'échelle de longueur perturbée par ce phénomène : ici, la décroissance est très brutale et se joue sur un peu plus d'une décade en longueur d'onde.

- En regardant à quel moment les courbes 'décrochent' de la valeur D_0 , et à quel moment elles rejoignent la valeur D_0 / τ , nous obtenons une estimation quantitative de l'échelle de longueur à laquelle fini le comportement quasi-non-confiné du domaine microscopique, ainsi que de celle au delà de laquelle le transport par diffusion pourra vraisemblablement être décrit par une loi de Fick macroscopique ne faisant plus intervenir que la porosité et la tortuosité du matériau.

Tout comme pour le coefficient $D(\Delta)$, il apparaît à nouveau une discrimination entre les échantillons en fonction de leur granulométrie. Dans la partie descendante des courbes, les coefficients de diffusion des billes de $40\mu m$ et de $100\mu m$ (symboles blancs) se situent en permanence en dessous de ceux des quatre autres échantillons (symboles noirs). En revanche, au sein d'un même groupe granulométrique, les courbes se raccordent remarquablement bien d'un échantillon à l'autre. $D(\bar{q})$ montre donc une sensibilité particulière à la géométrie du matériau. Des écarts subsistent également dans le tiers droit de la figure entre les billes de $40\mu m$ et celles de $75\mu m$. Il est possible qu'il s'agisse ici de la transposition à $D(\bar{q})$ de l'écart observé précédemment sur les valeurs aux temps longs de $D(\Delta)$.

3.3.3 Réseaux périodiques

Les coefficients $D(\bar{q})$ ont été calculés dans les réseaux périodiques de sphères et de boîtes fermées avec une méthode numérique décrite en Annexe III.

Nous comparons en premier lieu les résultats de simulation sur les réseaux cubiques de sphères aux mesures expérimentales sur billes de verre. Dans la figure III-17, la courbe expérimentale apparaît parfaitement encadrée par les courbes numériques des 3 réseaux, avec en particulier un excellent accord, tant qualitatif que quantitatif avec les réseaux cubique simple et cubique centré. Il est à noter que les porosités de ces deux réseaux, respectivement de 0.476 et 0.320, sont celles qui se rapprochent le plus de la porosité théorique de 0.36 de nos empilements désordonnés. Ceci montre que les empilements compacts de sphères ont, du moins en ce qui concerne leurs coefficients de diffusion $D(\bar{q})$, tous des comportements voisins, qu'ils soient périodiques ou non.

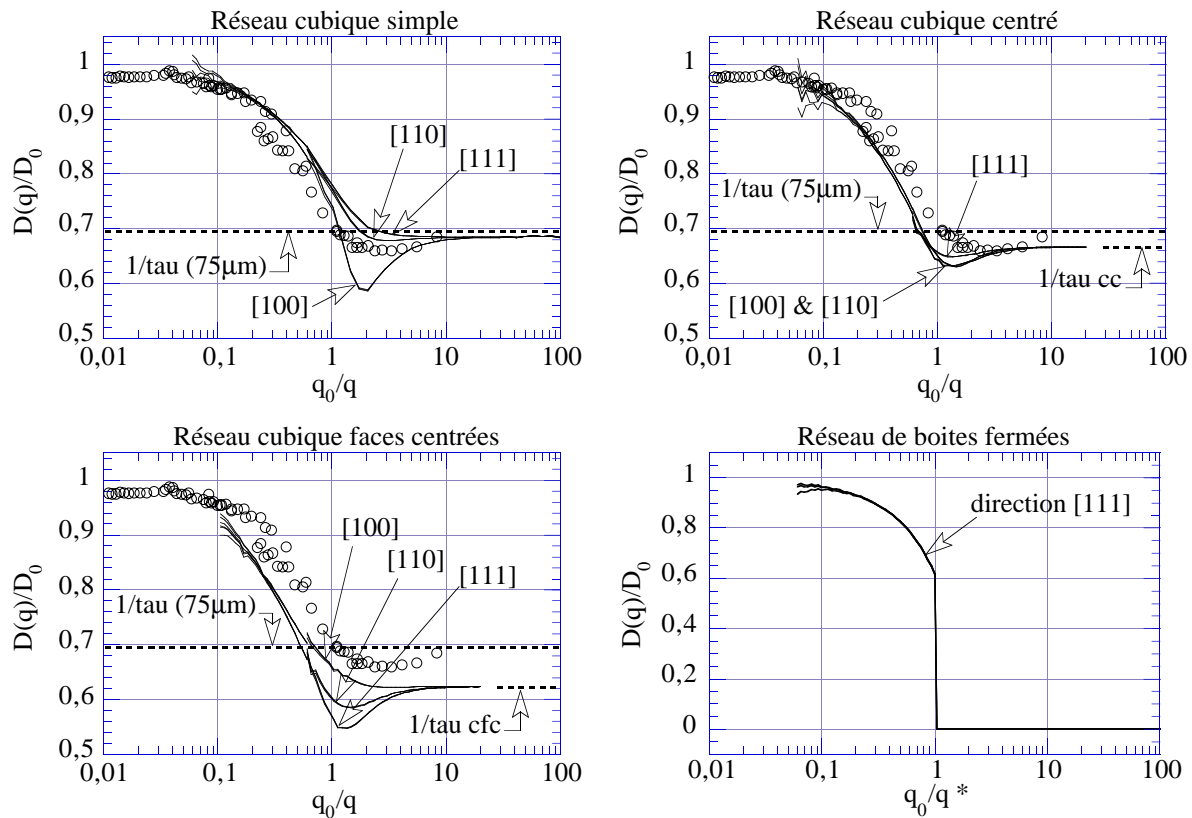


Figure III-17 : Courbes $D(q)$ calculées dans les réseaux périodiques. Les résultats obtenus dans les réseaux de sphères sont comparés aux mesures expérimentales de RMN sur les empilements de billes de verre. Les directions $[100]$, $[110]$ et $[111]$ se réfèrent aux directions du réseau périodique selon lesquelles le vecteur d'onde est orienté. Pour le réseau de boîtes fermées, seule la direction $[111]$ a été étudiée. Les points expérimentaux sont en cercles vides et les résultats numériques en lignes continues. Pour une direction de diffusion donnée, chaque courbe numérique est en fait triple (voir annexe III).
 *Pour le réseau de boîtes, le vecteur q_0 vaut $2\pi/a$, où a est la période du réseau.

Or, les courbes $D(\vec{q})$, où plutôt, les courbes $\vec{q} \mapsto \langle \frac{1}{T} \rangle(\vec{q}) = q^2 D(\vec{q})$, tentent de rendre compte de la répartition des maxima d'intensité dans les figures de dispersion de ces systèmes. Tout pousse donc ici à penser que la répartition observée au chapitre II dans les systèmes périodiques est très proche de celle des systèmes désordonnés. Ce résultat va dans le même sens que notre discussion du début du chapitre II au cours de laquelle nous avons suggéré que les figures de dispersion des milieux périodiques pouvaient servir de modèles à celles des figures des milieux désordonnés tant qu'on ne considèrerait pas le voisinage immédiat de l'axe des q .

Un autre fait remarquable au sujet des réseaux périodiques de sphères est que, à échantillon fixé, seule la zone du 'petit creux' aux alentours de $q_0/q = 1$ semble sensible à la direction dans laquelle la diffusion est observée. La partie descendante de la courbe $D(\vec{q})$, ainsi que le plateau macroscopique ne semblent en revanche quasiment pas affectés par l'anisotropie du système.

Le réseau de boîtes fermées est enfin particulier : son coefficient de diffusion tombe en effet très exactement à zéro dans le domaine macroscopique. Ceci tient uniquement au fait que nous avons décidé arbitrairement de poser ce coefficient égal à zéro lorsque le propagateur tend aux temps longs vers une constante supérieure à 0.1.

Cet arbitraire ne trahi cependant pas le véritable comportement du matériau qui, totalement déconnecté, possède effectivement un coefficient de diffusion macroscopique (au sens des théories d'homogénéisation) nul.

Dans la moitié 'microscopique' de son graphe (c'est à dire $q_0/q < 1$), ce réseau présente en revanche un comportement tout à fait semblable aux systèmes de billes.

3.3.4 Qualité des ajustements monoexponentiels

Nous cherchons ici à observer dans quelle mesure le comportement du propagateur aux temps intermédiaires, comportement que nous avons baptisé plus haut de pseudoexponentiel -eut égard au caractère localisé des intensités dans les figures de dispersion-, peut effectivement se rapprocher d'un véritable comportement monoexponentiel.

Nous reprenons les quatre couples matériau-vecteur d'onde définis au §3.1. Ils se trouvent ici -et c'était un des critères pour leur choix- régulièrement répartis dans la zone de transition qui relie les domaines micro et macro sur la courbe des $D(\vec{q})$.

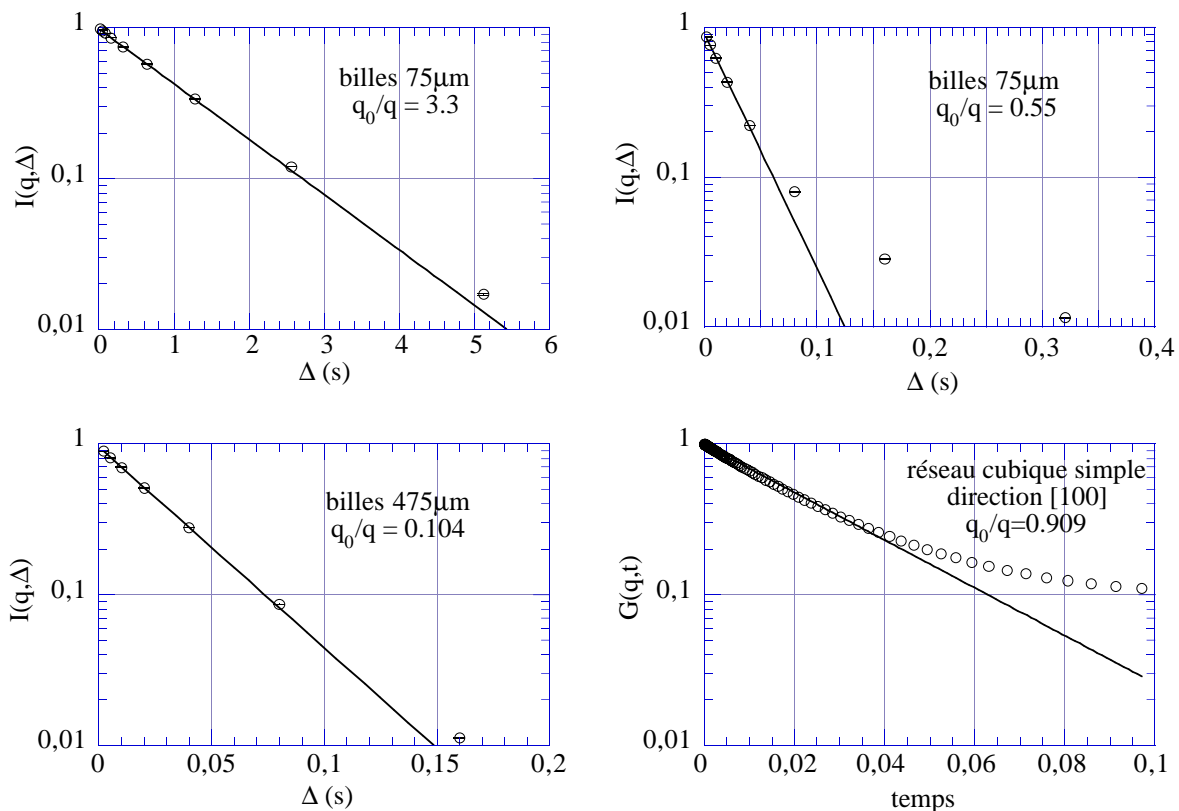


Figure III-18 : Évolution temporelle aux temps intermédiaires de l'intensité $I(q, \Delta)$ pour chacun des 4 points sélectionnés. Les données expérimentales et/ou numériques sont en cercles vides. Les barres d'erreurs ont été indiquées, et restent systématiquement inférieures à la taille des cercles. Les lignes continues montrent le résultat de l'ajustement monoexponentiel sur la première décade.

Quelque soit le point considéré, l'ajustement monoexponentiel des données de RMN est tout à fait satisfaisant sur la première décade. Cet ajustement, légèrement moins bon pour le point $q_0/q = 0.909$ relatif au réseau cubique simple de sphères reste néanmoins fort acceptable au dessus de 0.2. Ceci confirme l'existence d'un temps prédominant dans une éventuelle décomposition multiexponentielle du propagateur. En ce qui concerne les matériaux désordonnés que représentent nos empilements de billes de verre, nous avons en outre démontré qu'il existe dans leurs figures de dispersion des maxima d'intensité resserrés autour de la courbe $\bar{q} \mapsto \langle \frac{1}{T} \rangle(\bar{q}) = q^2 D(\bar{q})$.

Pour les intensités de signal plus basses -et donc, lorsqu'on se décale vers les temps longs-, des écarts commencent en revanche à apparaître. Peut être sommes nous ici sensibles à ce que nous avons appelé en fin de chapitre II le "résidu aux temps longs".

La qualité du comportement 'pseudo exponentiel' dépend fortement du point considéré : il se détériore brutalement pour les courbes $q_0/q = 0.909$ et $q_0/q = 0.55$ sitôt franchies les lignes d'ordonnées 0.2 et 0.1 respectivement, alors qu'il semble au contraire perdurer dans toute la décade 0.01-0.1 pour les 2 autres points.

Ceci montre d'une part que ce que nous avons appelé régime 'pseudo exponentiel' peut parfois exhiber son véritable caractère multiexponentiel, même dans la première décade. Tout dépend en fait des motifs la figure de dispersion sous-jacente.

D'autre part, nous voyons que la limite 0.1 que nous avons fixée arbitrairement pour définir $D(\bar{q})$ n'a rien d'absolu : elle ne préjuge ni de la qualité du comportement pseudo-exponentiel aux temps intermédiaires, ni du comportement du propagateur à des valeurs plus basses.

Il est enfin intéressant de comparer les points $q_0/q = 0.55$ et $q_0/q = 3.3$. Ces deux points ont été obtenus sur le même échantillon, et nous avons donc le droit de comparer sur les courbes ci-dessus les valeurs de Δ . Il apparaît clairement que l'intervalle de temps sur lequel l'ajustement monoexponentiel est bon dépend fortement de la valeur du vecteur d'onde. Ces observations justifient donc a posteriori le fait que $D(\bar{q})$ soit mesuré sur une échelle de temps adaptée à chaque vecteur d'onde, et rappellent à nouveau qu'en matière de transport par diffusion, les notions de temps courts et de temps longs sont indissociables de celle d'échelle de longueur.

3.3.5 Confrontation avec les figures de dispersion

Dans sa définition première, $D(\bar{q})$ est sensé rendre compte de la répartition des maxima d'intensité dans les figures de dispersion. C'est dans cet esprit que nous observons à présent pour quelques matériaux périodiques et quelques directions de diffusion le lieu de passage de la courbe $\bar{q} \mapsto \langle \frac{1}{T} \rangle(\bar{q}) = q^2 D(\bar{q})$ dans la figure de dispersion. Étant donné la faible gamme de vecteurs d'onde explorée par ces diagrammes, c'est ici essentiellement sur la 'moitié macroscopique' de la transition micro-macro que nous nous focalisons.

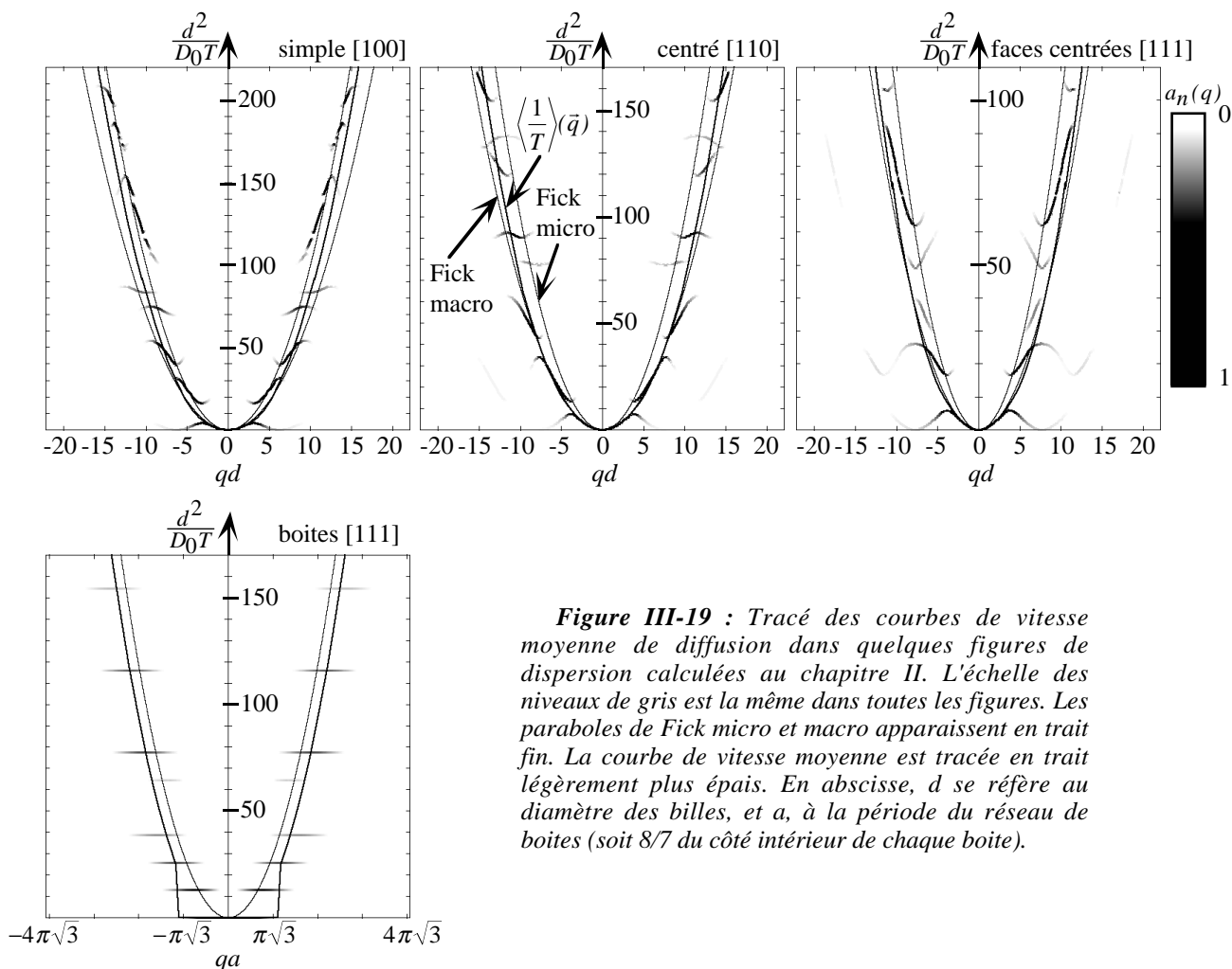


Figure III-19 : Tracé des courbes de vitesse moyenne de diffusion dans quelques figures de dispersion calculées au chapitre II. L'échelle des niveaux de gris est la même dans toutes les figures. Les paraboles de Fick micro et macro apparaissent en trait fin. La courbe de vitesse moyenne est tracée en trait légèrement plus épais. En abscisse, d se réfère au diamètre des billes, et a , à la période du réseau de boîtes (soit $8/7$ du côté intérieur de chaque boîte).

D'une manière générale, la courbe $\bar{q} \mapsto \langle \frac{1}{T} \rangle(\bar{q})$ reste localisée autour des maxima d'intensité. Dans la zone des petits vecteurs d'onde, elle s'identifie pratiquement avec la bande fondamentale, et confirme le rôle prépondérant de cette bande dans la limite macroscopique. La limite microscopique est quant à elle située en dehors des limites des graphes. Elle resterait de toute manière inobservable du seul fait que nous n'avons pas su calculer $\langle \frac{1}{T} \rangle(\bar{q})$ assez loin en \bar{q} .

Il semble néanmoins que la courbe $\langle \frac{1}{T} \rangle(\bar{q})$ passe légèrement à l'écart de certaines zones de forte intensité, zones que nous aurions intuitivement eu envie de lui faire traverser. Il est en fait plus que probable à ce niveau que notre oeil nous trompe lorsque nous observons les figures de dispersion. Il est directement attiré par les zones les plus noires, et n'effectue pas de réelle recherche verticale, à \bar{q} fixé, de la position moyenne des 'zones sombres'. La vitesse moyenne de diffusion $\langle \frac{1}{T} \rangle(\bar{q})$ calculée par ajustement monoexponentiel du propagateur est sans doute sur ce point plus fiable, car elle sait certainement prendre en compte -mieux que l'oeil- de manière objective les portions de bandes dont l'intensité, bien qu'encore significative au plan physique, est cependant trop modeste pour apparaître clairement sur nos représentations en niveaux de gris.

3.4 Les temps longs

3.4.1 Une asymptote algébrique

Nous observons à présent le comportement aux temps longs du propagateur dans un système périodique et dans un système désordonné.

Le point $q_0/q = 0.909$ du réseau cubique simple montre sans surprise la dépendance rigoureusement monoexponentielle prédite par la théorie.

Pour l'empilement de billes de $40\mu\text{m}$, c'est en revanche un tout autre type de comportement qui est observé. En lieu et place de l'exponentielle, un grand nombre de courbes dans la figure ci-dessous semblent en effet montrer entre le moment où elles passent la ligne d'ordonnée 0.1 et celui où elles 'butent contre le niveau de bruit' une dépendance temporelle en loi de puissance. Les courbes les plus basses (en trait continu dans le graphe) forment en outre un faisceau de droites parallèles dont la pente est proche de $-3/2$.

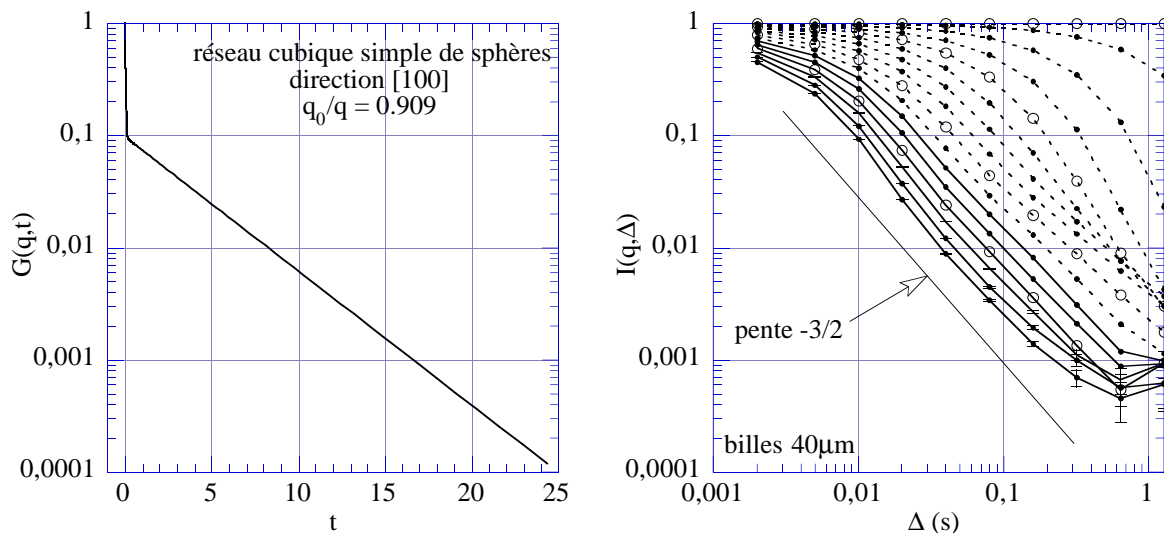


Figure III-20 : A gauche : évolution aux temps longs du point $q_0/q=0.909$ du réseau cubique simple de sphères (graphe semi-log). A droite : évolution temporelle des mesures expérimentales du propagateur dans les billes de $40\mu\text{m}$ (graphe log-log). Chaque courbe correspond à un vecteur d'onde particulier. En guise de repère, les courbes marquées de cercles vides correspondent, de haut en bas, à $q=0$, 10^5 , 2.10^5 et 3.10^5 rad/m respectivement.

4.4.2 Interprétation du régime algébrique

Nous avons tenté de comprendre au plan théorique l'origine de ce comportement algébrique. A cette fin nous reprenons l'expression du propagateur approché dans l'espace direct proposé par Mitra et al. (1992) pour un milieu isotrope (voir chapitre I) :

$$G_A(\vec{r}, t) = \frac{C(t)}{(4\pi t D_1(t))^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r^2}{4t D_1(t)}} \phi_2^P(\vec{r}) \quad (\text{III-23})$$

Nous rappelons que $\phi_2^p(\vec{r})$ est la fonction de corrélation à 2 points du réseau poreux, que $D_1(t)$ est un coefficient de diffusion -a priori différent de $D(t)$ - ajusté de sorte à correctement rendre compte de l'évolution temporelle du déplacement quadratique moyen des molécules, et que $C(t)$ est une simple constante de normalisation. Toutes les fonctions de \vec{r} que nous considérons ici sont des fonctions isotropes. C'est par pure commodité que nous conservons à \vec{r} son caractère vectoriel.

Dans la limite des temps longs, l'extension spatiale du terme gaussien de l'expression ci-dessus tend à devenir de plus en plus large. Du fait que $\phi_2^p(\vec{r})$ est d'une part égal à ϕ^2 en moyenne, et d'autre part tend vers ϕ^2 à l'infini -où ϕ est la porosité du matériau-, nous pouvons ainsi approximer quand $t \rightarrow +\infty$:

$$\int_{\vec{r}} \frac{1}{(4\pi t D_1(t))^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r^2}{4t D_1(t)}} \phi_2^p(\vec{r}) d^3 r \approx \phi^2 \int_{\vec{r}} \frac{1}{(4\pi t D_1(t))^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r^2}{4t D_1(t)}} d^3 r = \phi^2 \quad (\text{III-24})$$

d'où nous déduisons que $C(t \rightarrow +\infty) = \phi^{-2}$.

De même, nous calculons alors :

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle (t) &= \int_{\vec{r}} \frac{1}{\phi^2 (4\pi t D_1(t))^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r^2}{4t D_1(t)}} \phi_2^p(\vec{r}) d^3 r \\ &\approx \int_{\vec{r}} \frac{r^2}{(4\pi t D_1(t))^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r^2}{4t D_1(t)}} d^3 r = 6 D_1(t) t \end{aligned} \quad (\text{III-25})$$

d'où nous déduisons également que :

$$D_1(t \rightarrow +\infty) = \frac{D_0}{\tau} \quad (\text{III-26})$$

avec τ la tortuosité du matériau.

Dans la limite des temps longs, le propagateur approché de Mitra et al. se simplifie donc en :

$$G_A(\vec{r}, t \rightarrow +\infty) \approx \frac{1}{\phi^2 (4\pi t D_0 / \tau)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{\tau r^2}{4t D_0}} \phi_2^p(\vec{r}) \quad (\text{III-27})$$

L'approximation sous jacente est de dire qu'aux temps longs, le propagateur retrouve à l'échelle macroscopique une forme gaussienne, diffusant avec le coefficient de diffusion macroscopique D_0 / τ , et que le rôle de la porosité est uniquement de découper cette gaussienne comme un pochoir à l'échelle microscopique. Alors que le propagateur approché ne donne qu'une idée très qualitative du véritable propagateur aux temps courts et intermédiaires (Mitra et al., 1992, cf. Chapitre I), nous pensons que plus les temps considérés sont longs, plus la vision des choses qu'il donne tend à devenir juste, et donc, meilleure est l'approximation.

Après transformée de Fourier, nous obtenons ainsi dans l'espace réciproque :

$$\mathcal{G}_A(\vec{q}, t) = e^{-q^2 t D_0 / \tau} + \frac{1}{(2\pi)^3 \phi^2} \times e^{-q^2 t D_0 / \tau} \otimes \mathcal{F}(\vec{q}) \quad (\text{III-28})$$

où $\mathcal{F}(\vec{q})$ est la partie régulière de la transformée de Fourier de $\phi_2^p(\vec{r})$ (voir chapitre I), et \otimes le produit de convolution. Aux temps longs, la gaussienne $\vec{q} \mapsto e^{-q^2 t D_0 / \tau}$ devient extrêmement piquée en 0. Du fait que $\mathcal{F}(\vec{q})$ est en général en milieu désordonné une fonction d'évolution 'douce', nous pouvons approximer la gaussienne du produit de convolution par un pic de Dirac selon :

$$e^{-q^2 t D_0 / \tau} \approx \delta(\vec{q}) \times \int_{\vec{q}} e^{-q^2 t D_0 / \tau} d^3 q = \left(\frac{\tau \pi}{D_0 t} \right)^{\frac{3}{2}} \delta(\vec{q}) \quad (\text{III-29})$$

Nous remarquons au passage que le préfacteur de ce pic de Dirac se calcule à une constante multiplicative près comme la probabilité de retour à l'origine d'un propagateur gaussien de coefficient de diffusion D_0 / τ .

Le propagateur se simplifie finalement en :

$$\mathcal{G}_A(\vec{q}, t) = \underbrace{e^{-q^2 t D_0 / \tau}}_{\text{exponentiel}} + \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^3 \phi^2} \left(\frac{\tau \pi}{D_0} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{F}(\vec{q}) \times t^{-\frac{3}{2}}}_{\text{algébrique}} \quad (\text{III-30})$$

A \vec{q} fixé, le propagateur est donc la somme d'un terme exponentiel en temps, et d'un terme algébrique. Aux temps longs, si \vec{q} n'est pas nul, seul le terme algébrique subsiste, d'où :

$$\mathcal{G}_A(\vec{q}, t) \approx \frac{1}{(2\pi)^3 \phi^2} \left(\frac{\tau \pi}{D_0} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{F}(\vec{q}) \times t^{-\frac{3}{2}} \quad (\underline{\vec{q} \text{ non nul}}) \quad (\text{III-31})$$

Nous retrouvons donc bien la loi en $t^{-\frac{3}{2}}$ observée précédemment sur nos courbes. Cette loi algébrique n'est autre que la vitesse naturelle à laquelle "s'évanouissent" dans le propagateur les informations d'ordre structurelles sur le matériau.

Ce calcul montre en outre que l'exposant $\frac{3}{2}$ provient de l'intégration de la partie gaussienne du propagateur dans l'espace réciproque. C'est donc un héritage direct de la probabilité de retour à l'origine pour une diffusion non restreinte dans un espace tridimensionnel.

4.4.3 De l'observation du régime algébrique

Ainsi interprétée, la loi asymptotique en $t^{-\frac{3}{2}}$ devrait valoir pour tous les matériaux désordonnés isotropes et tous les vecteurs d'onde. Nous pouvons aussi nous demander pourquoi ce comportement n'est en fait observé plus haut que sur certaines de nos courbes.

Revenons à l'expression suivante du propagateur approché :

$$\mathcal{G}_A(\vec{q}, t) = \underbrace{e^{-q^2 t D_0 / \tau}}_{\text{exponentiel}} + \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^3 \phi^2} \left(\frac{\tau\pi}{D_0} \right)^2 \mathcal{F}(\vec{q})}_{\text{algébrique}} \times t^{-\frac{3}{2}} \quad (\text{III-32})$$

Cette expression met en compétition un terme en $e^{-q^2 t D_0 / \tau}$, et un terme en $t^{-\frac{3}{2}}$. Le régime algébrique n'apparaît que lorsque le premier terme devient très inférieur au second. Or le terme exponentiel décroît d'autant plus vite que le vecteur d'onde est grand. A ordre de grandeur fixé pour $\mathcal{F}(\vec{q})$, il est alors clair que ce régime doit arriver plus tôt en temps pour les grand vecteurs d'onde que pour les petits.

Il est donc fort probable que si nous n'observons pas de manière claire le régime algébrique sur les courbes pointillées, c'est peut-être simplement parce que nous n'avons pas mesuré le propagateur de diffusion à des temps suffisamment longs.

4.4.4 Généralisation aux dimensionnalités inférieures à 3

Nous avons cherché à généraliser l'approche théorique menée sur les matériaux isotropes désordonnés à d'autres types de systèmes.

En particulier, la puissance $\frac{3}{2}$ trouvée plus haut semble avoir un lien avec la probabilité de retour à l'origine mesurée sur la composante gaussienne du propagateur. Or, il est bien connu que si cette probabilité évolue en $t^{-3/2}$ en 3 dimensions, elle évolue en revanche en t^{-1} et $t^{-1/2}$ en dimensions 2 et 1 respectivement. Nous nous sommes donc intéressés à des matériaux désordonnés dont la porosité à l'échelle macroscopique ne présenterait des connexions soit que dans une seule direction, soit uniquement dans des directions contenues dans un plan. Nous énonçons ici les résultats du travail théorique de l'annexe III.

• Système de dimensionnalité 1

Nous imaginons un système du type suivant :

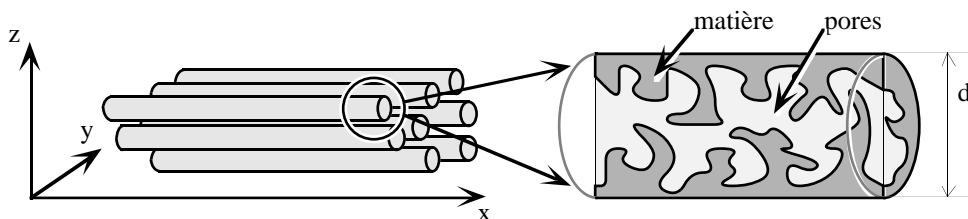


Figure III-21 : Réseau poreux désordonné de dimensionnalité 1.

Il est constitué d'un ensemble de canaux parallèles de longueur infinie présentant au niveau de leur géométrie interne un certain degré de désordre statistiquement uniforme selon l'axe des x . Nous supposons également tous les canaux statistiquement équivalents. En particulier, nous faisons l'hypothèse qu'ils possèdent tous selon la direction x la même tortuosité τ .

Sous ces hypothèses, nous avons pu montrer avec une approche 'propagateur approché' adaptée au cas 1D que pour tout vecteur d'onde non-perpendiculaire à l'axe des cylindres :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) \approx \frac{C}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\tau}{D_0}} \mathcal{F}(\vec{q}) \times t^{-\frac{1}{2}} \quad (\underline{q_x \text{ non nul}}). \quad (\text{III-33})$$

où $\mathcal{F}(\vec{q})$ est la partie régulière de la fonction de corrélation pore-pore à deux points $S(\vec{r})$ du canal individuel (supposée ne pas dépendre du canal considéré). Les définitions précises de $S(\vec{r})$ et $\mathcal{F}(\vec{q})$ sont données en Annexe III.

Tout comme dans le cas tridimensionnel, nous retrouvons donc pour le propagateur un comportement asymptotique algébrique. Il trouve son origine dans le désordre du matériau (en effet, dans le cas de canaux purement cylindriques, $\mathcal{F}(\vec{q})$ est nul, et on retrouve comme dans le cas 3D un propagateur purement gaussien dans la direction x). Sa cinétique est ici en \sqrt{t} . Elle s'obtient au cours des calculs par intégration dans l'espace réciproque de la partie gaussienne d'un propagateur 1D. Elle apparaît donc encore directement reliée à la probabilité de retour à l'origine aux temps longs d'une sonde Brownienne diffusant dans le matériau.

• Système de dimensionnalité 2

Nous pouvons nous imaginer un tel système de la manière suivante :

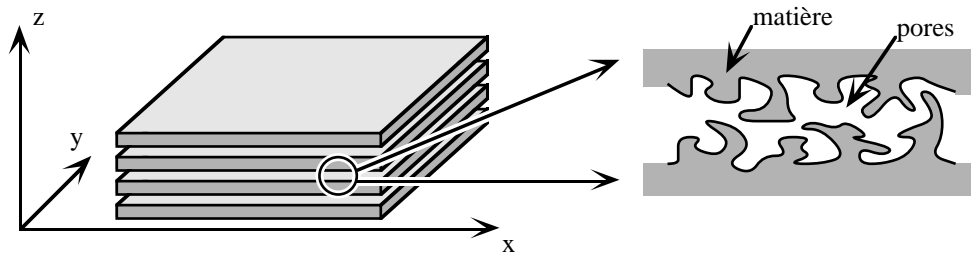


Figure III-22 : Système désordonné de dimensionnalité 2.

Il est constitué d'un ensemble de plans parallèles imperméables entre lesquels se développe une porosité plus ou moins complexe, totalement connectée dans les directions x et y , et déconnectée dans la direction z .

Nous supposons que le désordre dans les couches est homogène et statistiquement équivalent d'une couche à l'autre. Nous ne supposons pas l'isotropie des couches dans le

plan $x y$. En revanche, nous orientons les axes x et y de sorte à ce qu'ils repèrent les axes principaux du tenseur de tortuosité du matériau. Nous notons les tortuosités associées τ_x et τ_y respectivement.

Nous avons pu démontrer que lorsque q_x ou q_y n'est pas nul, c'est à dire lorsque \vec{q} n'est pas perpendiculaire au système de couches, le propagateur prend aux temps longs le comportement algébrique :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) \approx \frac{C}{(2\pi)^2} \frac{\pi \sqrt{\tau_x \tau_y}}{D_0} \mathcal{F}(\vec{q}) \times t^{-1} \quad (q_x \text{ ou } q_y \text{ non nul}) \quad \text{(III-34)}$$

où, à l'instar du cas 1D, $\mathcal{F}(\vec{q})$ est la partie régulière de la fonction de corrélation pore-pore à deux points $S(\vec{r})$ de la 'strate' poreuse individuelle (supposée ne pas dépendre de la strate considérée). Les définitions précises de $S(\vec{r})$ et $\mathcal{F}(\vec{q})$ sont données en Annexe III.

• Système de dimensionnalité 0

Ces résultats peuvent être complétés en considérant enfin des systèmes de dimensionnalité nulle. Sous cette dénomination, nous désignons des systèmes à porosité soit totalement déconnectée, soit déconnectée selon au moins une direction particulière de l'espace, direction dans laquelle nous suivons la diffusion. Pour les premiers, il est déjà connu dans la littérature (Tanner, 1978, Cory et Garroway, 1990) que le propagateur de diffusion devient constant aux temps longs. Dans le cas de nos systèmes 1D et 2D, nous montrons en Annexe III, en corollaire de certaines étapes des démonstrations des résultats ci-dessus, que le propagateur tend également vers une constante chaque fois que le vecteur d'onde considéré est perpendiculaire aux directions de 'connexion' du réseau poreux.

La valeur asymptotique du propagateur dépend dans tous les cas des corrélations pore-pore dans le système. En revanche, contrairement aux lois algébriques précédentes, la convergence vers cette valeur n'est en rien tributaire de l'existence d'un certain degré de désordre dans la porosité.

4.4.5 Matériau de dimensionnalité 2 : Vérification expérimentale

Afin de vérifier nos prédictions théoriques, nous avons recherché des matériaux qui simultanément :

- présentaient une porosité de dimensionnalité réduite
- gardaient de bonnes propriétés du point de vue de la RMN de sorte que, une fois saturés d'eau, ils autorisent des mesures correctes de propagateur de diffusion.

Nous n'avons pas trouvé, ni su inventer, de matériaux unidimensionnel. Nous avons en revanche imaginé et fabriqué un matériau de dimensionnalité 2 sous forme d'un empilement de plaquettes rugueuses.

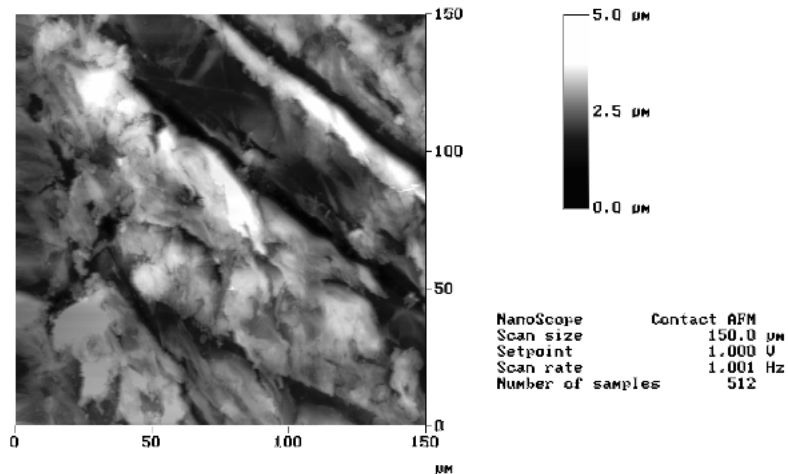
• Confection et caractéristiques géométriques du matériau

Le matériau a été réalisé à partir d'une feuille plastique de type 'transparent' d'épaisseur initiale 0.1 mm . Cette feuille a été en premier lieu dépolie sur chacune de ses faces au papier de verre (taille des grains : $150\mu\text{m}$ environ) par mouvements manuels circulaires. Nous y avons découpé 56 plaquettes de $6\times 10\text{ mm}$ qui ont ensuite été nettoyées par ultrasons dans l'eau distillée puis dans l'éthanol à 95%.

Les rayures créées étaient trop profondes et trop 'encaissées' et notre matériau trop 'mou' pour que nous puissions trouver dans notre environnement proche un appareil de type 'profilomètre' capable d'en caractériser la profondeur. Nous avons en revanche pu observer par microscopie à force atomique la surface de la même feuille plastique, mais rayée avec un papier de grain plus fin (environ $30\mu\text{m}$). Cette surface montre des rayures d'une profondeur typique de $5\mu\text{m}$. En procédant par simple règle de 3, nous pouvons donc estimer la profondeur des rayures dans notre échantillon à environ $25\mu\text{m}$.

Figure III-23 :

Observation par AFM de la surface d'une feuille de transparent rayée au papier de verre de $30\mu\text{m}$. Les niveaux de gris de l'image représentent des lignes de niveau. L'image, saturée en certains points seulement, indique que l'amplitude des reliefs est du même ordre de grandeur que les $5\mu\text{m}$ de débattement que supporte l'appareil.



L'épaisseur totale des 56 plaquettes sèches a été mesurée au pied à coulisse à 4.9 mm . Ce système a ensuite été saturé d'eau. Pour ce faire, les plaquettes -qui se sont avérées hydrophiles après dépolissage- ont été réempilées une à une sur un papier buvard en plaçant entre chaque une goutte d'eau distillée. Le rôle du buvard était d'absorber au fur et à mesure l'essentiel de l'eau pour n'en laisser qu'un mince film entre chaque paire de plaquettes. A l'issue de cette opération, l'épaisseur de l'échantillon était légèrement supérieure à 5.3 mm . L'empilement a alors été compressé pour expulser l'eau en excès et lui redonner son épaisseur initiale, et maintenu dans cet état au cours des expériences.



Figure III-24 : Dimensions caractéristiques de l'empilement de plaquettes rugueuses (vue en coupe, perpendiculairement aux plaquettes).

• **Résultats**

Les mesures ont été réalisées avec des gradients orientés selon les deux directions parallèles et orthogonales aux plaquettes. Ci-après (Figure III-25), les coefficients de diffusion $D(q)$ relevés sur l'expérience montrent clairement l'anisotropie du système. Dans le sens perpendiculaire aux plaquettes, ils sont inférieurs de 2 ordres de grandeur au coefficient de diffusion du fluide libre, conformément à l'idée que le matériau est imperméable dans cette direction. Ces coefficients ne sont pas exactement nuls car au plan expérimental, la valeur de 0.1 n'a été atteinte pour aucune des longueurs d'onde, de sorte que les coefficients ont tous été obtenus sur des données incomplètes. Pour les mêmes raisons, la légère remontée du coefficient de diffusion observés au dessus de $100\mu m$ ne doit pas être considérée comme significative. Dans le sens parallèle aux plaquettes, nous trouvons au contraire un coefficient de diffusion parfaitement stabilisé au delà d'une longueur d'onde de $20-30\mu m$, à une valeur correspondant à une tortuosité d'environ 1.25.

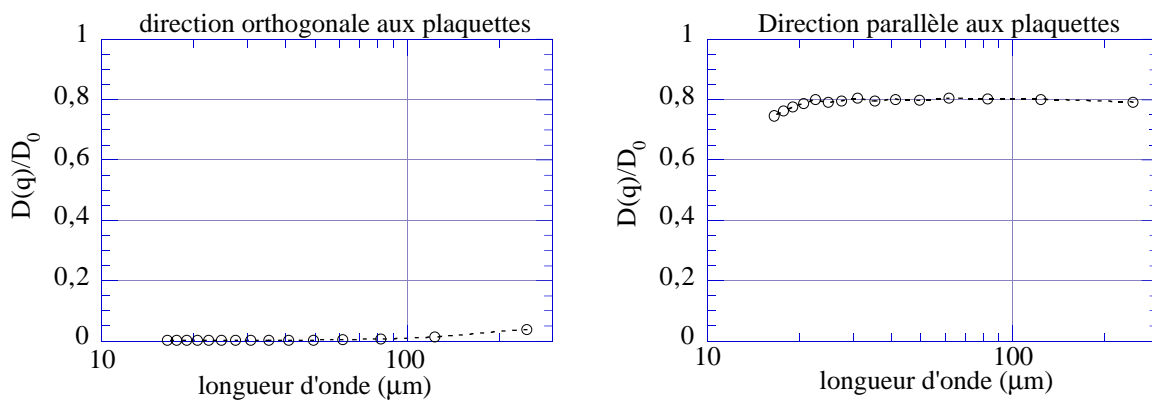


Figure III-25 : Coefficients de diffusion dépendant de l'échelle de longueur dans l'empilement de plaquettes rugueuses. Les abscisses ont été graduées en longueurs d'onde, afin de mieux confronter les échelles de longueur de l'expérience à l'écartement inter-plaquettes.

En ce qui concerne le comportement temporel aux temps long du propagateur (Figure III-26), dans le cas perpendiculaire, son évolution pendant l'expérience est extrêmement lente, mais pas arrêtée comme le prédit pourtant la théorie. Il est en fait extrêmement difficile expérimentalement de générer des gradients très exactement perpendiculaires aux plaques. Le plus que nous ayons pu faire est de rechercher cette direction au mieux 'à l'oeil' en nous appuyant sur des techniques d'IRM. Il est donc possible ici que cette évolution sensible soit le fait d'un léger défaut d'orthogonalité entre les gradients et l'échantillon au moment de l'expérience.

Dans la direction parallèle aux couches, le propagateur montre aux temps longs dans la partie basse du graphe une évolution algébrique en t^{-1} compatible avec les prédictions théoriques. Tout comme pour l'empilement de billes, ce régime apparaît d'autant plus tard que le vecteur d'onde est petit.

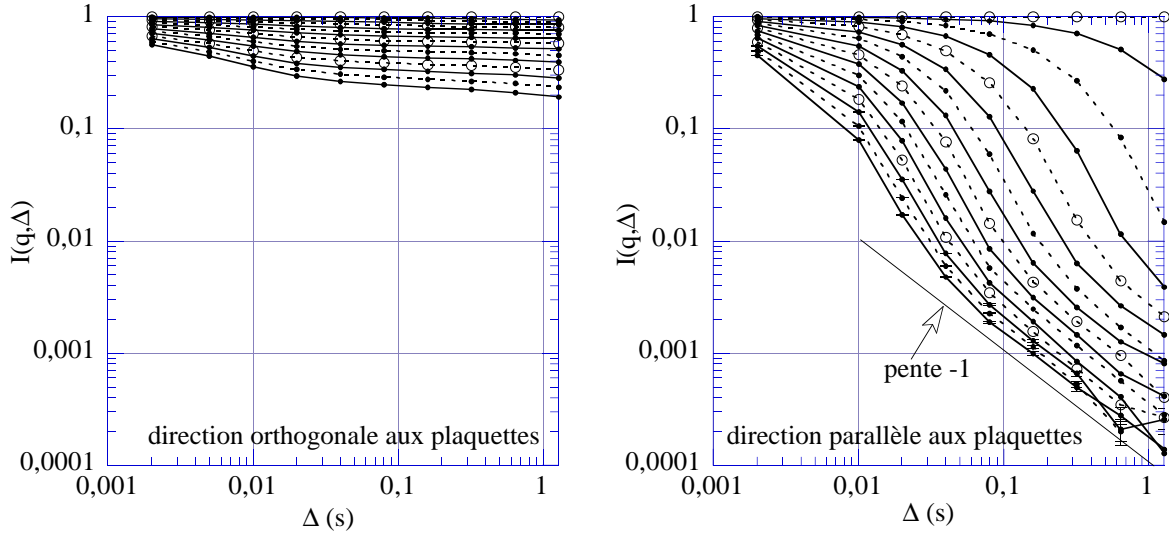


Figure III-26 : Évolution temporelle du propagateur de diffusion dans les deux directions orthogonale et perpendiculaire aux plaquettes. Chaque courbe correspond à un vecteur d'onde particulier. Les courbes marquées de ronds blancs correspondent, de haut en bas à : $q=0$, 10^5 , 2.10^5 et 3.10^5 rad/m respectivement.

3.4.6 Conséquences sur la partie basse des figures de dispersion

Nous avons montré que dans un milieu désordonné de dimensionnalité d , le propagateur $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ montre aux temps longs un comportement algébrique en $t^{-d/2}$, pourvu que le vecteur d'onde considéré ne soit pas orthogonal simultanément à toutes les directions dans lesquelles la porosité est connectée. Nous cherchons à présent à traduire cette propriété au niveau des figures de dispersion.

Pour les milieux désordonnés, le formalisme des figures de dispersion écrit le propagateur selon (cf. chapitre II) :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = \int_{\Lambda=0}^{+\infty} a_{\vec{q}}(\Lambda) e^{-\Lambda t} d\Lambda \quad (\text{III-35})$$

La variable Λ désigne la vitesse de relaxation (que nous avons jusqu'ici souvent notée $\frac{1}{T}$), et $a_{\vec{q}}(\Lambda)$, homogène à un temps, est l'intensité de la figure de dispersion dans le plan $(q, \frac{1}{T})$. Le comportement aux temps longs du propagateur sollicite exclusivement le voisinage immédiat de l'axe des q . Pour déduire du comportement asymptotique de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ la nature de la figure de dispersion dans cette zone, nous nous appuyons sur les trois formules suivantes :

$$t^{-3/2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\Lambda=0}^{+\infty} \sqrt{\Lambda} e^{-\Lambda t} d\Lambda \quad t^{-1} = \int_{\Lambda=0}^{+\infty} e^{-\Lambda t} d\Lambda \quad t^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\Lambda=0}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{\Lambda}} e^{-\Lambda t} d\Lambda \quad (\text{III-36})$$

En substituant ces égalités dans les expressions asymptotiques du propagateur, nous obtenons l'expression de $a_{\vec{q}}(\Lambda)$ au voisinage de $\Lambda = 0$ dans les trois cas 1D, 2D et 3D :

$$a_{\vec{q}}(\Lambda \rightarrow 0) = \frac{1}{4\pi^2 \phi^2} \left(\frac{\tau}{D_0} \right)^{3/2} \mathcal{F}(\vec{q}) \sqrt{\Lambda} \quad (3D, q \text{ non nul}) \quad (\text{III-37})$$

$$a_{\vec{q}}(\Lambda \rightarrow 0) = \frac{1}{4\pi f(0)} \frac{\sqrt{\tau_x \tau_y}}{D_0} \mathcal{F}(\vec{q}) \quad (2D, q_x \text{ ou } q_y \text{ non nul}) \quad (\text{III-38})$$

$$a_{\vec{q}}(\Lambda \rightarrow 0) = \frac{1}{2\pi f(0,0)} \sqrt{\frac{\tau}{D_0}} \mathcal{F}(\vec{q}) \frac{1}{\sqrt{\Lambda}} \quad (1D, q_x \text{ non nul}) \quad (\text{III-39})$$

Nous avons réutilisé les notation introduites lors de la dérivation théorique des régimes algébriques. A \vec{q} fixé, ces amplitudes évoluent en $\Lambda^{d/2-1}$ où d est la dimensionnalité du matériau. Nous trouvons donc pour les milieux désordonnés des amplitudes non nulles jusqu'à l'axe des q . Ce comportement tranche complètement d'avec les matériaux périodiques, où aucune intensité n'existe en dessous de la bande fondamentale.

4.5 Échelles de longueur sondées par l'analyse temporelle

Notre interprétation initiale 'naïve' de l'analyse temporelle du propagateur était de dire qu'elle permettait, à \vec{q} fixé, de suivre la vitesse à laquelle a lieu le transport par diffusion entre 2 zones distantes de $\lambda / 2$ (avec $\lambda = 2\pi / q$).

C'est dans ce cadre de pensée que le coefficient de diffusion $D(\vec{q})$ a été construit au chapitre II. Pour le calculer, nous convertissons en effet une vitesse moyenne d'affaissement de profil de concentration de traceur en coefficient de diffusion en faisant l'hypothèse que cette diffusion a effectivement eu lieu à l'échelle de la longueur d'onde λ . C'est là tout le sens de ' q^2 ' dans l'expression :

$$D(\vec{q}) = \frac{1}{q^2} \left\langle \frac{1}{T} \right\rangle (\vec{q}) \quad (\text{III-40})$$

Les bons résultats obtenus sur le comportement général de $D(\vec{q})$ dans les quelques systèmes étudiés semblent nous donner raison quant à cette manière de procéder.

Néanmoins, les résultats concernant les régimes asymptotiques aux temps longs soulèvent certaines question quant à l'état des concentrations dans le matériau dans les derniers moments de l'expérience de diffusion d'un profil sinusoïdal. En effet, en particulier dans les milieux désordonnés, mais également pour les matériaux périodiques, la vitesse de décroissance du propagateur aux temps longs est extrêmement plus lente que celle 'capturée' par $D(\vec{q})$. Il n'est plus crédible alors de continuer à dire que nous sommes encore en train de compenser des déséquilibres de concentration à

l'échelle de λ : en effet si l'échelle de longueur sondée ne change pas, comment expliquer un tel ralentissement cinétique ?

C'est pourquoi nous pensons que l'interprétation de l'expérience de diffusion de profil sinusoïdal doit être affinée de la manière suivante. Prenons l'exemple d'un matériau constitué d'un chapelet de pores sphériques, reliés par de minces canaux. Le désordre de ce matériau tient ici au fait que toutes les sphères n'ont pas exactement la même taille. Nous imposons en début d'expérience une concentration sinusoïdale de traceur à l'intérieur des pores. Les pores dans lesquels cette concentration est positive sont marqués d'un plus, et les autres, d'un moins.

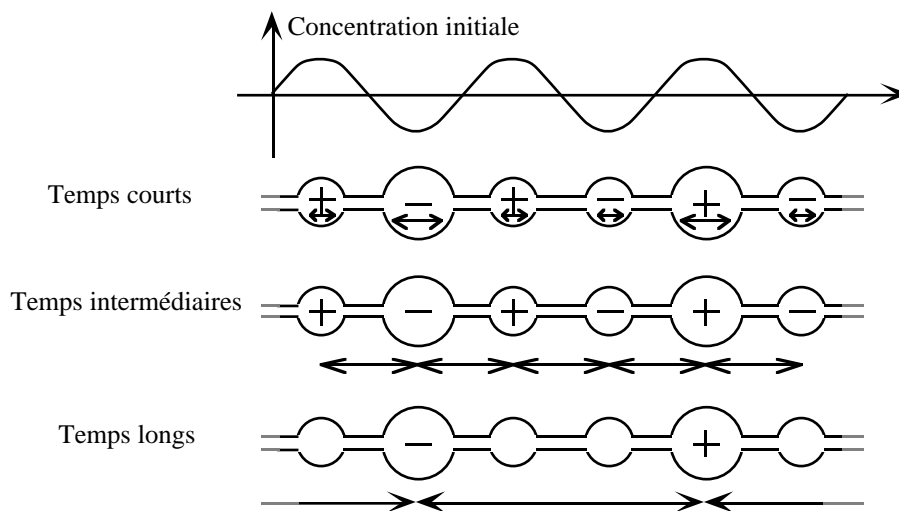


Figure III-27 : Évolution de la nature des déséquilibres de concentration au cours de la diffusion d'un profil sinusoïdal.

Aux temps courts, les molécules de traceur se déplacent sur d'extrêmement courtes distances. Seuls quelques réarrangement de concentration ont lieu à des échelles intérieures aux pores, et ce, à la vitesse d'une diffusion non-confinée.

Nous rentrons dans les temps intermédiaires lorsque les molécules de traceur commencent à explorer des distances de l'ordre de la longueur d'onde de la sinusoïde initiale. Les zones marquées + se compensent avec les zones marquées moins les plus proches. C'est la vision que nous avons initialement de l'expérience d'atténuation de profil sinusoïdal. C'est par ce phénomène que l'amplitude du profil de concentration s'affaisse le plus efficacement, et c'est également là que nous avons choisi de mesurer $D(\vec{q})$.

Cette période s'achève lorsque l'essentiel des déséquilibres de concentration ont disparus. Il peut néanmoins rester, du fait du désordre, des résidus de concentrations positives ou négatives entre zones éloignées (ici, au niveau des pores les plus gros qui contenaient donc initialement plus de + ou plus de - que ne pouvaient compenser les pores premiers voisins). La compensation des déséquilibres se poursuit, mais se fait plus lente du fait que l'échelle de longueur concernée ici est plus grande -voire beaucoup plus grande- que la longueur d'onde initiale. La disparition progressive des déséquilibres résiduels pour des échelles de longueur de plus en plus grandes est à l'origine du régime asymptotique aux temps longs. Vis à vis du propagateur, la nature de ce régime dépend de la nature des déséquilibres, et il est tout à fait concevable à ce

niveau qu'un matériau périodique présente des déséquilibres particuliers qui font qu'il se distingue d'un matériau désordonné.

• **Le régime des temps longs revisité**

Pour se convaincre de cette dernière manière de voir les mécanismes de transport sous-jacents au régime des temps longs, il est intéressant d'essayer de retrouver par ce biais le comportement algébrique prédit précédemment. Considérons par exemple un matériau de dimensionnalité 3, entièrement connecté, de fonction caractéristique de pores $\chi_p(\vec{r})$. Nous prenons comme concentration initiale de traceur l'onde plane complexe $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$.

La répartition initiale du traceur dans tout l'espace (matrice solide incluse) est en fait :

$$C(\vec{r}) = \chi_p(\vec{r})e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad \text{(III-41)}$$

Procédons -formellement- à la décomposition de $C(\vec{r})$ dans l'espace de Fourier. Il vient :

$$C(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\vec{q}\in\mathbb{Q}} \mathcal{F}(\vec{q}\in\mathbb{Q})e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3q \quad \text{(III-42)}$$

avec :

$$\mathcal{F}(\vec{q}\in\mathbb{Q}) = \int_{\vec{r}} C(\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r \quad \text{(III-43)}$$

Grossièrement, pour les vecteurs $\vec{q}\in\mathbb{Q}$ les plus petits, $\mathcal{F}(\vec{q}\in\mathbb{Q})$ mesure les déséquilibres de concentration induites par l'onde plane initiale dans la direction du vecteur $\vec{q}\in\mathbb{Q}$ à l'échelle de longueur $\lambda_{\mathbb{Q}} = 2\pi/q_{\mathbb{Q}}$. Il s'agit là des déséquilibres de concentration aux grandes échelles de longueur qui formeront les résidus du régime des temps longs.

Un résidu de vecteur $\vec{q}\in\mathbb{Q}$ d'amplitude 1 correspond physiquement dans le matériau à la répartition de matière :

$$C_{\vec{q}\in\mathbb{Q}}(\vec{r}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \chi_p(\vec{r}) \quad \text{(III-44)}$$

Lors de la mesure du propagateur, il donne une contribution :

$$G_{\vec{q}\in\mathbb{Q}} = \frac{1}{\phi} \left\langle C_{\vec{q}\in\mathbb{Q}}(\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \right\rangle_{\vec{r}\in\text{tout l'espace}} \quad \text{(III-45)}$$

Le terme ϕ tient compte du fait que pour le propagateur, les véritables moyennes se font à l'intérieur du réseau poreux. La contribution du résidu dans l'expérience est donc :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{(2\pi)^3 \phi} \mathcal{F}(\vec{q} \otimes G_{\vec{q} \otimes}) &= \frac{1}{(2\pi)^3 \phi^2} \left\langle \mathcal{F}(\vec{q} \otimes C_{\vec{q} \otimes}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}}) \right\rangle_{\vec{r} \in V = \text{tout l'espace}} \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3 \phi^2 V} \int_{\vec{r} \in V} \left(\int_{\vec{r} \in V} C(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 r \right) C_{\vec{q} \otimes}(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 r \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3 \phi^2 V} \int_{\vec{r} \in V} \left(\int_{\vec{r} \in V} \chi_p(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r} - i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 r \right) \chi_p(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r} \otimes i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 r \\
&= \frac{1}{(2\pi)^3 \phi^2 V} \left| \int_{\vec{r} \in V} \chi_p(\vec{r}) e^{i(\vec{q} - \vec{q} \otimes) \cdot \vec{r}} d^3 r \right|^2
\end{aligned} \tag{III-46}$$

Une deuxième correction en ϕ a été apportée pour tenir compte du fait que le profil $C(\vec{r})$ initial ne possède qu'une amplitude ϕ lorsqu'on le moyenne perpendiculairement à \vec{q} . Le volume V représente -formellement- le volume de tout l'espace (pore et matière comprise). Si nous réintroduisons la fonction de corrélation $\phi_2^p(\vec{r})$ et sa transformée de Fourier :

$$\mathcal{F}_2^p(\vec{q}) \equiv \int_{\vec{r} \in V} \phi_2^p(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 r = \mathcal{F}(\vec{q}) + (2\pi)^3 \phi^2 \delta(\vec{q}) \tag{III-47}$$

il vient :

$$\frac{1}{(2\pi)^3 \phi} \mathcal{F}(\vec{q} \otimes G_{\vec{q} \otimes}) = \frac{1}{(2\pi)^3 \phi^2} \mathcal{F}_2^p(\vec{q} - \vec{q} \otimes) = \delta(\vec{q} - \vec{q} \otimes) + \frac{1}{(2\pi)^3 \phi^2} \mathcal{F}(\vec{q} - \vec{q} \otimes) \tag{III-48}$$

Nous rappelons que nous nous concentrons sur les petits vecteurs $\vec{q} \otimes$, et nous supposons \vec{q} non nul. Nous obtenons à l'ordre le plus bas en $\vec{q} \otimes$:

$$\frac{1}{(2\pi)^3 \phi} \mathcal{F}(\vec{q} \otimes G_{\vec{q} \otimes}) \approx \frac{1}{(2\pi)^3 \phi^2} \mathcal{F}(\vec{q}) + O(\vec{q} \otimes) \tag{III-49}$$

Nous estimons enfin que pour les petits vecteurs $\vec{q} \otimes$, $C_{\vec{q} \otimes}(\vec{r})$ représente une répartition de traceur en onde plane à l'échelle macroscopique du matériau. Nous l'assimilons aussi à un état propre de diffusion du matériau qui s'affaïsse avec la vitesse caractéristique :

$$\frac{1}{T_{\vec{q} \otimes}} = \frac{D_0}{\tau} q \otimes \tag{III-50}$$

Le propagateur aux temps longs peut donc finalement s'approximer :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\vec{q}, t) &= \int_{\vec{q} \in \mathcal{B}} \frac{1}{(2\pi)^3 \phi} \mathcal{G}(\vec{q}) G_{\vec{q}} \frac{t}{T} d^3 q \frac{1}{(2\pi)^3 \phi^2} \mathcal{F}(\vec{q}) \int_{q \in \mathcal{B}} e^{-\frac{D_0 q^2 t}{\tau}} 4\pi q^2 dq \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3 \phi^2} \mathcal{F}(\vec{q}) \left(\frac{\pi \tau}{D_0} \right)^{\frac{3}{2}} t^{-3/2} \end{aligned} \quad (\text{III-51})$$

Nous retrouvons très exactement le comportement algébrique obtenu précédemment par l'approche 'propagateur approché', ainsi que son préfacteur. Ce résultat apporte une validation à notre conception physique du régime des temps longs.

Notre interprétation par diffusion de déséquilibres résiduels de concentration permet en outre ici de comprendre comment peuvent surgir dans les expériences de RMN les informations structurales du type 'pic de diffraction' : il est clair ici que ce sont les vecteurs d'onde \vec{q} les plus en phase avec la structure du réseau poreux qui auront tendance à former un maximum de résidus, d'où le maximum d'intensité observé dans certains de nos échantillons.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, la mise en oeuvre de la technique de gradient de champ pulsé en Résonance Magnétique Nucléaire a permis d'élargir à des matériaux désordonnés le panel des systèmes sur lesquels s'appuie notre étude du changement d'échelle. La partie expérimentale du travail représentait un point délicat de la thèse. Dans la littérature, les expériences décrites ici -et en particulier, l'observation des effets de diffraction aux temps longs- ont en effet beaucoup plus été interprétées et/ou simulées qu'elles n'ont effectivement pu être reproduites. Nous avons cherché à consigner en Annexe III l'ensemble des éléments théoriques et/ou techniques qui nous ont permis de mener à bien cette entreprise.

Les mesures de RMN, les résultats de simulation numérique en milieux périodiques, ainsi que les considérations plus théoriques de la fin de chapitre ont permis d'affiner le cadre d'interprétation de l'analyse temporelle du propagateur $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$. Nous avons clairement montré qu'à vecteur \vec{q} fixé, au moins trois régimes de temps devaient être distingués.

1 - Un régime de *temps courts*, de diffusion quasi non-confinée.

2 - Un régime de *temps intermédiaires*, où le propagateur perd l'essentiel de son amplitude qui caractérise la diffusion à l'échelle de longueur $\lambda = 2\pi/q$.

3 - Un régime de *temps longs*, où la cinétique de relaxation du propagateur ralentit brutalement, et qui correspond dans l'expérience d'affaissement d'un profil en onde plane à la dissipation progressive de déséquilibres de concentration induits à grande échelle par la sinusoïde initiale. Ce régime est mono exponentiel dans le cas des matériaux périodiques, et algébrique dans le cas des matériaux désordonnés, avec un exposant $-d/2$ relié de manière intime à la dimensionnalité d du matériau -et donc, à la probabilité de retour à l'origine aux temps longs d'une sonde Brownienne-.

Vis à vis des expériences de RMN, l'analyse temporelle constitue une approche nouvelle pour traiter les données, alternative aux méthodes classiques d'analyse de la dépendance en \vec{q} de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ à t fixé. Elle permet ici de s'intéresser à des couples (q, t)

éloignés des régimes asymptotiques présentés au chapitre I, et qui ne sont donc traditionnellement pas pris en compte par les interprétations 'classiques' du propagateur. Nous avons également souligné qu'en général, du fait de la difficulté de connaître la fonction d'atténuation $Att(\vec{q})$ avec précision, l'analyse temporelle à \vec{q} fixé nous semblait être une manière plus propre de traiter les données.

Enfin, en ce qui concerne l'étude du changement d'échelle, les quelques observations faites du coefficient de diffusion dépendant de l'échelle de longueur $D(\vec{q})$ montrent qu'il semble remplir pleinement le cahier des charges fixé au chapitre II. Il réalise d'une part le minimum demandé, à savoir une identification très nette des limites microscopiques et macroscopiques du transport par diffusion. La zone de changement d'échelle apparaît quant à elle riche de comportement. Elle est tout d'abord sensible à la structure du matériau lui-même. En effet, malgré le caractère a priori semblable de tous nos systèmes de billes, la RMN a montré son pouvoir discriminant vis à vis de la granulométrie des sphères, et les simulations numériques ont montré ce même pouvoir vis à vis du type d'empilement -cubique simple, centré ou faces centrées- et de l'orientation dans laquelle la diffusion est étudiée. En outre, cette zone de transition ne se réduit pas à une simple décroissance de $D(\vec{q})$ du coefficient micro D_0 au coefficient macro D_0/τ , mais montre régulièrement un passage par un minimum. Nous pensons donc que cette zone de transition contient un certain nombre d'informations relatives au phénomène de changement d'échelle lui-même.

Il nous reste à présent à comprendre cette information et à identifier les phénomènes physiques sous-jacents. C'est l'objet du chapitre IV.

CHAPITRE IV

Le passage micro-macro vu
à travers le coefficient de diffusion $D(q)$

1. Introduction

C'est pour disposer d'un outil de description 'continu' du passage micro-macro que le coefficient de diffusion $D(\vec{q})$ a été construit au chapitre II. Le chapitre III a montré qu'il constitue effectivement un bon indicateur du phénomène de changement d'échelle, et que $D(\vec{q})$ peut -conformément à l'esprit dans lequel il a été créé- être regardé comme porteur d'information sur la diffusion dans le système à l'échelle de longueur $\lambda = 2\pi/q$.

Les quelques résultats d'expérience et de simulation dont nous disposons pour les empilements de sphères pleines et le système de boîtes fermées permettent de dresser un 'portrait type' de la réponse de $D(\vec{q})$ au changement d'échelle. Dans la figure qui suit, nous raisonnons plutôt en terme de longueur d'onde.

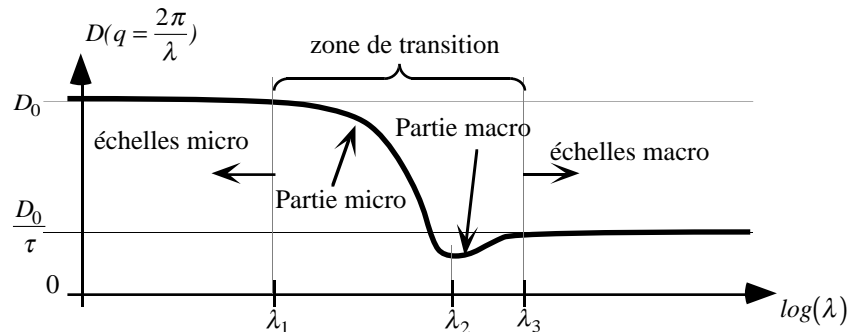


Figure IV-1 : Comportement type du coefficient de diffusion $D(q)$ dans les exemples du chapitre III

En dessous d'une longueur d'onde λ_1 , l'effet du confinement n'est pas ressenti, et $D(\vec{q})$ est égal au coefficient de diffusion du fluide libre : nous qualifions ces échelles de microscopiques.

Au dessus d'une longueur d'onde λ_3 , nous nous situons à des échelles certainement supérieures à la taille du VER, et le matériau exhibe son coefficient de diffusion macroscopique D_0/τ . Nous qualifions ce domaine d'échelles lui même de macroscopique.

Nous baptisons la zone encadrée par λ_1 et λ_3 'zone de transition' micro-macro. Il nous a semblé qu'elle possède deux traits de caractère important :

- du côté micro, une descente brutale. Dans les systèmes périodiques de sphères, cette descente était identique dans les directions [100], [110] et [111], et s'est donc montrée sur cet exemple insensible à l'anisotropie locale du matériau. Nous parlerons de *partie micro de la zone de transition*.

- du côté macro, $D(\vec{q})$ transite de manière plus ou moins marquée par un minimum pour une longueur d'onde λ_2 , et cette fois, d'une manière sensible à l'anisotropie locale du système. Nous parlerons de *partie macro de la zone de transition*.

Dans ce chapitre, nous cherchons en premier lieu à comprendre qualitativement et/ou quantitativement les phénomènes sous jacents à ces différentes parties de la courbe. Nous tenterons également de savoir ce que représentent les longueurs d'onde λ_1 , λ_2 et λ_3 vis à vis du matériau.

2. Partie micro de la zone de transition

2.1 Analogie avec $D(t)$ aux temps courts

La partie microscopique de la zone de transition concerne les 'grands vecteurs d'onde', vecteurs pour lesquels la perte d'intensité des 90 premiers % du propagateur $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ est la plus rapide. Pour des vecteurs suffisamment grands, la gamme des temps intermédiaires pendant lesquels est mesuré le coefficient de diffusion $D(\vec{q})$ vient donc s'insérer dans le régime de temps courts où s'applique le développement de Mitra et al. (1992, 1993) :

$$D(t) = D_0 \left(1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{s}{\phi} \sqrt{D_0 t} + O(D_0 t) \right) \quad (\text{IV-1})$$

Nous avons remarqué lors du dépouillement des propagateurs mesurés par RMN, qu'en ce qui concerne la mesure de $D(t)$, les ajustements à t fixé du $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ expérimental par la fonction $\vec{q} \mapsto e^{-D(t)q^2 t}$ étaient satisfaisants dans la gamme $\mathcal{G}(\vec{q}, t) \geq 0.1$.

Nous pensons donc qu'il est possible de rendre compte du comportement de $D(\vec{q})$ aux grands \vec{q} en nous appuyant pour ces vecteurs sur l'approximation suivante :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) \approx e^{-D(t)q^2 t} \quad (\text{IV-2})$$

où nous prenons pour $D(t)$ le développement limité ci-dessus.

A \vec{q} fixé, $D(\vec{q})$ est alors le résultat de l'ajustement de la fonction $t \mapsto e^{-D(t)q^2 t}$ par la fonction $t \mapsto A(\vec{q})e^{-D(\vec{q})q^2 t}$ pour les temps tels que $e^{-D(t)q^2 t} \geq 0.1$. ($A(\vec{q})$ est la deuxième variable d'ajustement intervenant dans le problème du calcul de $D(\vec{q})$). Dans une première approche très qualitative, nous décidons ainsi d'approximer $D(\vec{q})$ par :

$$D(\vec{q}) \approx D_0 \left(1 - \frac{4}{9\sqrt{\pi}} \frac{s}{\phi} \sqrt{D_0 t_q^*} \right) \quad (\text{IV-3})$$

où t_q^* est le temps pour lequel :

$$e^{-D(t_q^*)q^2 t_q^*} = \sqrt{\frac{1}{10}} \quad (\text{IV-4})$$

Nous pensons en effet que ce t_q^* est situé en un point 'moyen' de l'intervalle de temps d'ajustement.

2.2 Application aux systèmes de billes pleines

Nous confrontons ci-dessous les coefficients de diffusion $D(t_q^*)$ aux 'vrais' coefficients $D(\vec{q})$.

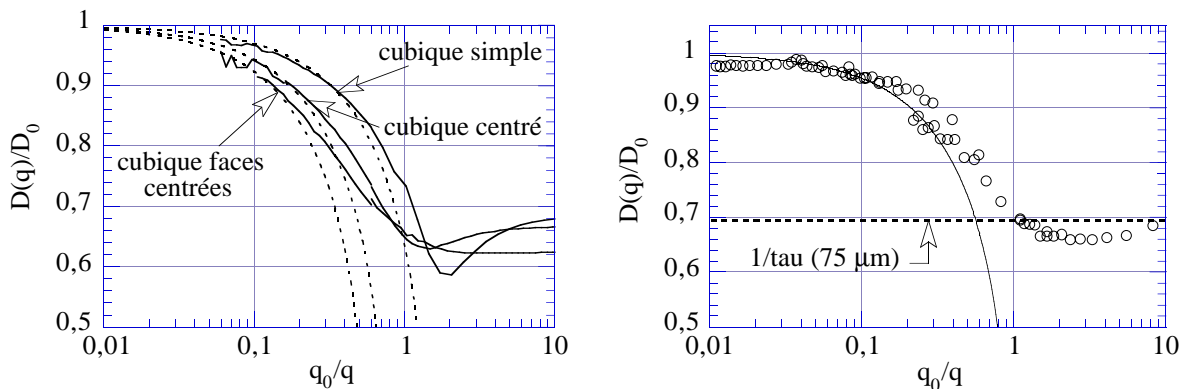


Figure IV-2 : Coefficient $D(q)$ dans la limite des petits q . Confrontation des données expérimentales et/ou numériques à l'estimation qualitative $D(t_q^*)$. A gauche : confrontation avec les calculs numériques sur les 3 réseaux périodiques de sphères pleines dans la direction [100]. Les données numériques sont en trait continu, et les estimations $D(t_q^*)$ en pointillés. A droite : confrontation avec les mesures de RMN dans les empilements de billes de verre. Les données expérimentales sont en cercles vides, et l'estimation $D(t_q^*)$ en trait continu. Nous avons indiqué la tortuosité à l'échelle macroscopique.

Quel que soit le système de sphères considéré, l'estimation qualitative $D(t_q^*)$ rend bien compte du comportement du 'vrai' $D(\vec{q})$ dans la partie micro de la zone de transition. $D(t_q^*)$ décroche de la valeur D_0 pratiquement en même temps que $D(\vec{q})$, et reste proche de cette dernière courbe jusqu'à $D(\vec{q})/D_0 \approx 0.8$. La zone d'accord est donc d'une étendue similaire à celle que Schwartz et al. (1994) et nous même avons observé entre l'estimation théorique de $D(t)$ aux temps courts et les mesures de $D(t)$ par RMN.

Il faut cependant relativiser l'excellent accord quantitatif obtenu ci-dessus. Notre manière de choisir $D(t_q^*)$ pour estimer $D(\vec{q})$ reste en effet très grossière, et il est probable qu'un autre choix n'aurait pas donné de si bons résultats. Une étude approfondie de la partie micro de la zone de transition demanderait de procéder à un véritable ajustement monoexponentiel de notre approximation de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$.

En revanche, il est plus difficile de croire que le fait que $D(t_q^*)$ parvienne à rendre compte quantitativement des décalages entre les courbes des 3 différents réseaux dans la figure de gauche soit fortuit. Or, la seule véritable information physique introduite dans

ce $D(\vec{q})$ approché est la surface spécifique du matériau par unité de volume de pore. Il semble donc clair ici que cette information est l'information pertinente pour rendre compte de la partie micro de la zone de transition.

De plus, si seule la quantité d'interface importe, et pas son organisation générale dans le matériau, cela aiderait simultanément à comprendre pourquoi au chapitre III la partie micro de la zone de transition s'est montrée insensible à l'anisotropie globale de nos empilements périodiques. Notons néanmoins que les empilements de sphères sont des systèmes particuliers pour lesquels il n'existe pas de direction privilégiée pour l'orientation locale de la surface. C'est d'ailleurs dans ces seuls matériaux que le développement de $D(t)$ aux temps courts sur lequel nous nous appuyons est valable. Ainsi, même si cette orientation locale devait avoir un rôle dans la partie microscopique de la zone de transition, il ne nous est pas possible de nous en rendre compte ici.

2.3 Conclusion

Au vu de ces quelques résultats, nous pensons que la partie microscopique de la zone de transition exprime une interaction des molécules browniennes avec l'interface du système. Dans la gamme d'échelles de longueur concernée, cette interaction est très locale, car elle ne semble sensible qu'à la quantité de cette interface (i.e., la surface spécifique du matériau) -avec un possible doute quant au rôle de l'orientation locale de celle-ci-, mais pas à la manière dont celle-ci est organisée à l'échelle des pores -auquel cas nous aurions certainement dû voir apparaître des effets d'anisotropie dans les réseaux périodiques-.

Le coefficient de diffusion $D(t_q^*)$ tel que nous l'avons défini semble apte qualitativement et, peut être fortuitement, quantitativement à rendre compte de cette portion de courbe dans les systèmes simples à surface 'localement' isotrope que sont nos empilements de sphères. Dans ces matériaux, la longueur d'onde à laquelle $D(\vec{q})$ décroche de la valeur D_0 -notée λ_1 dans l'introduction de ce chapitre- doit donc être regardée en tout logique, même si elle est difficile à définir précisément, comme une mesure de la surface spécifique.

3. Partie macro de la zone de transition

3.1 L'exemple du réseau de carrés pleins

Au chapitre III, le minimum observé pour $D(\vec{q})$ dans la moitié macro de la zone de transition s'est montré sensible dans les empilements périodiques de sphères à l'orientation du système. Par exemple, dans le réseau cubique simple, il est très marqué dans la direction [100], mais pratiquement inexistant dans la direction [111]. Nous avons cherché à comprendre l'origine de cette sensibilité à l'anisotropie du matériau en nous plaçant dans un cas plus simple.

Nous considérons le système bidimensionnel de carrés pleins, déjà discuté par Kim et al. (1987) (voir chapitre I, §1.4).

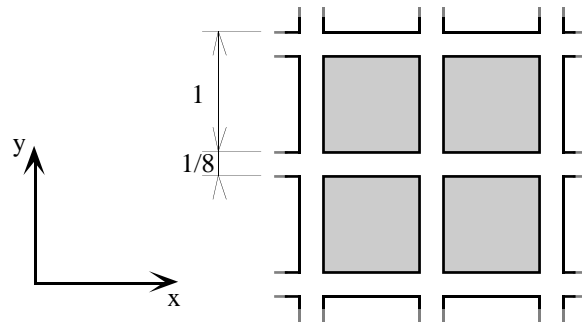


Figure IV-3 : Le système bidimensionnel périodique de carrés pleins, et son réseau de canaux

Dans la figure IV-4, nous avons calculé numériquement dans ce réseau le coefficient $D(\vec{q})$ dans les deux directions [10] (parallèle à x) et [11] (selon la diagonale xy).

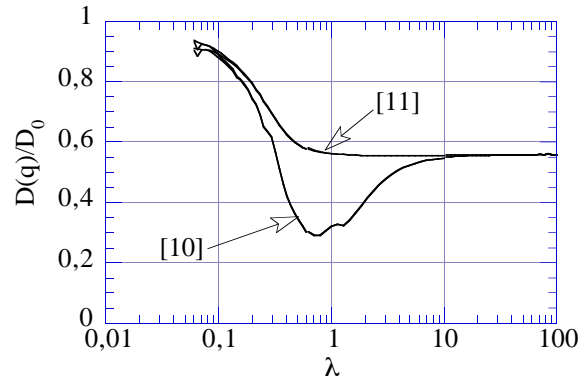


Figure IV-4 : Coefficient de diffusion $D(q)$ calculé dans les directions [11] et [10] du réseau bidimensionnel de carrés pleins. En abscisse est portée la longueur d'onde associée au vecteur q . L'unité est la période du réseau.

L'effet de creux est très marqué dans la direction [10] en même temps qu'il semble absent dans la direction [11]. La partie microscopique de la zone de transition reste en revanche similaire entre les deux directions. Si nous revenons à notre discussion sur un possible effet de l'anisotropie locale de la surface sur cette partie de courbe, celui-ci paraît ici peu important. Le coefficient de diffusion macroscopique est quant à lui rigoureusement identique quelle que soit la direction considérée, confirmant ainsi le fait déjà évoqué que le tenseur de tortuosité du réseau 2D de carrés est isotrope.

Pour tenter de comprendre l'effet de creux, nous devons examiner quelle différence il y a à diffuser dans les directions [10] et [11]. Nous représentons dans la figure IV-5 l'allure des lignes de flux de traceur dans le matériau lorsque celui-ci est le lieu d'un flux macroscopique selon chacune des deux directions.

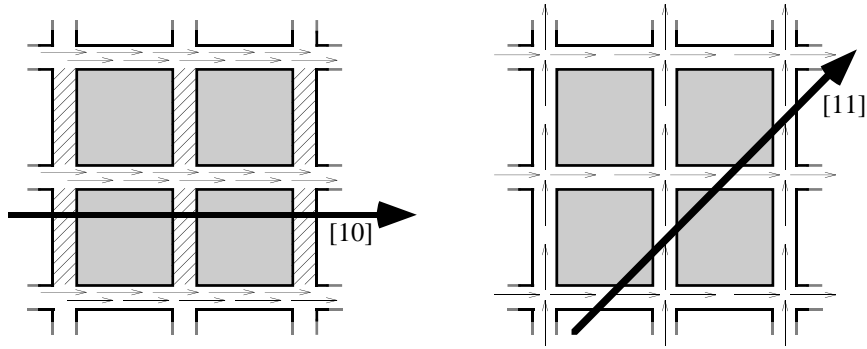


Figure IV-5 : Réseau de carrés pleins : flux microscopiques de traceur dans le cas d'une diffusion dans la direction [10] (à gauche) et [11] (à droite)

Dans la direction [11], l'ensemble des pores participent de manière égale au transport de matière. En revanche, dans la direction [10], le flux de matière est exclusivement supporté par les canaux 'horizontaux'. Dans les autres canaux, hachurés sur la figure, ce flux est sinon rigoureusement nul, du moins largement négligeable. La porosité se voit donc partagée en pores acteurs et pores spectateurs vis à vis du phénomène de transport.

Ce découpage n'est pas sans rappeler le modèle de Coats et Smith pour le transport par dispersion. Les caractéristiques importantes de ce modèle sont non seulement l'existence d'une porosité 'en retrait' par rapport aux chemins de traversée du matériau, mais également la cinétique avec laquelle cette porosité 'stagnante' échange de la matière avec la porosité 'circulante'. Notons que les qualificatifs de 'stagnant' et 'circulant' sont alors sans doute mal choisis ici : c'est la diffusion qui est l'unique source de transport dans les deux types de porosité, et la porosité 'spectatrice' n'est pas totalement passive vis à vis du transport, puisqu'elle joue un rôle de stockage et de déstockage de matière au gré des fluctuations de la concentration du traceur dans la porosité 'circulante'.

Nous avons ainsi cherché à approfondir la question de savoir si il existait un lien clair de cause à effet entre la présence de pores 'stagnants' et l'existence du creux pour $D(\vec{q})$ dans la zone de transition micro-macro.

3.2 Systèmes de sphères creuses à coque poreuse

3.2.1 Le coefficient de diffusion $D(q)$

Nous avons imaginé et maillé numériquement le modèle de la figure IV-6, sur lequel nous allons pouvoir jouer avec la porosité 'stagnante' mise en évidence ci-dessus.

Il s'agit d'un réseau cubique simple de sphères. Celles-ci sont creuses et légèrement interpénétrables. Leurs parois sont poreuses de sorte à mettre en communication l'intérieur et l'extérieur des sphères. Nous supposons qu'aux échelles de temps et d'espace auxquelles nous travaillerons, le matériau constituant les parois -dont nous ne cherchons pas à détailler la structure interne- peut être regardé comme un matériau homogénéisable à l'aide de la loi de Fick macroscopique instationnaire.

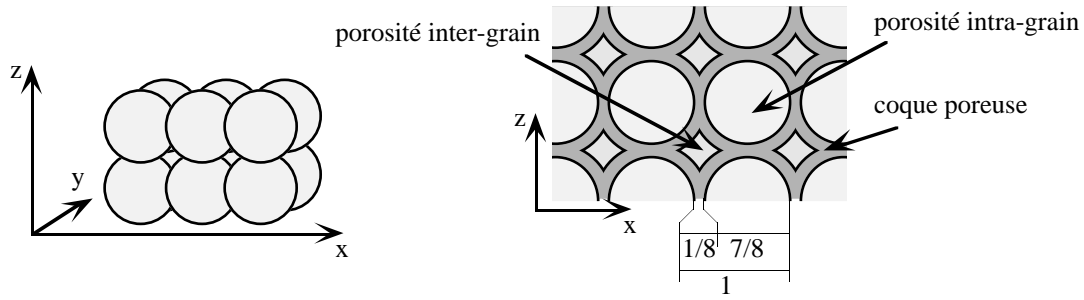


Figure IV-6 : A gauche : représentation externe du réseau de sphères creuses. A droite : coupe verticale de l'empilement.

Vis à vis du transport par diffusion, nous estimons ainsi créer un matériau contenant une porosité 'stagnante' à l'intérieur des sphères, et une porosité 'circulante' entre les sphères. Nous nous donnons la possibilité, en jouant sur les propriétés de transport des coques, de réguler la cinétique d'échange entre les deux porosités. Nous avons utilisé à cette fin 3 jeux de propriétés différentes. Nous les détaillons dans le tableau ci-après.

Propriétés des coques		Propriétés globales du système	
porosité ϕ_c	tortuosité	porosité totale	tortuosité
0.01	1	0.6500	3.16
0.001	1	0.6468	4.09
0.0001	1	0.6465	4.23

Tableau IV-1 : Propriétés des différents systèmes étudiés. Les porosités indiquées sont celles constatées sur le maillage. Les tortuosités sont déduites de l'état final du système dans l'expérience numérique d'invasion de traceur décrite en Annexe II.

Les parts de porosité relatives aux espaces inter et intra-grains sont toujours respectivement de 0.30 et 0.35 environ. Malgré les énormes différences sur les propriétés des coques, les trois systèmes apparaissent voisins en ce qui concerne leurs propriétés 'macroscopiques' : leurs porosités sont quasiment identiques, et leurs tortuosités restent proches, en particulier pour les coques de porosité $\phi_c=0.001$ et $\phi_c=0.0001$.

Nous avons procédé pour chacun des systèmes au calcul numérique du coefficient de diffusion $D(\vec{q})$. Il apparaît de manière flagrante sur les courbes ci-après que, à géométrie identique pour la porosité stagnante, l'effet de creux est d'autant plus fort que la cinétique d'échange entre les porosités intra et inter-grains est lente. Cette effet est certainement ici d'autant plus spectaculaire que nous sommes allés chercher pour ϕ_c des valeurs extrêmes.

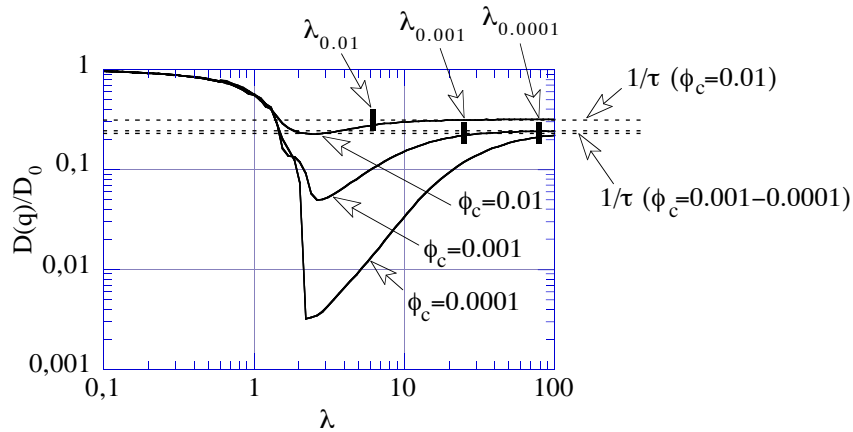


Figure IV-7 : Coefficient $D(q)$ dans les 3 réseaux de sphères creuses dans la direction $[100]$. Les porosités des coques sont indiquées pour chaque courbe. Nous donnons dans chaque cas la limite macroscopique de $D(q)$, ainsi que la longueur d'onde au delà de laquelle $D(q)$ approche de cette limite à mieux que 10% relatifs. Ces dernières longueurs d'onde ont été déterminées par examen des données chiffrées. En abscisse, l'unité est la période du réseau.

Un deuxième effet notable lorsque ϕ_c diminue est que la longueur d'onde, notée λ_3 en début de chapitre, à laquelle $D(\vec{q})$ rejoint son asymptote macroscopique se déplace de manière importante vers les grandes échelles de longueur. Ci-dessus, les longueurs d'onde $\lambda_{0.01}$, $\lambda_{0.001}$ et $\lambda_{0.0001}$ relatives aux porosités $\phi_c=0.01$, 0.001 et 0.0001 valent respectivement 7, 25, et 80 périodes de réseau environ.

Enfin, quelle que soit la valeur de ϕ_c , le minimum de $D(\vec{q})$ est toujours atteint pour une longueur d'onde λ_2 comprise entre 2 et 3 périodes de réseau.

Ces résultats confirment en premier lieu le rôle-clef que joue la porosité stagnante vis à vis de la présence du 'creux' dans la courbe $D(\vec{q})$. En effet, dans le cas contraire, faire varier la porosité des coques n'aurait pas dû changer le comportement du système. D'autre part, la manière dont l'intensité de ce creux dépend de la cinétique d'échange entre les porosités stagnante et circulante montre que celui-ci est certainement la manifestation dans le réseau poreux d'effets dynamiques de transport qui sollicitent cette cinétique. Enfin, parmi les deux longueurs d'ondes λ_2 et λ_3 , seule λ_3 est réellement sensible à la cinétique d'échange entre les deux porosités. Nous cherchons à présent à comprendre l'ensemble de ces observations.

3.2.2 Une première interprétation naïve

Nous trouvons dans le modèle de Coats et Smith (Chapitre I et Annexe VI) un cadre de pensée séduisant pour comprendre qualitativement le comportement du système de sphères creuses dans la partie macroscopique de la zone de transition.

• Origine vraisemblable du 'creux'

Dans ce modèle, lorsque l'on souhaite transporter un traceur sur une échelle de longueur λ , deux mécanismes de transport sont sollicités.

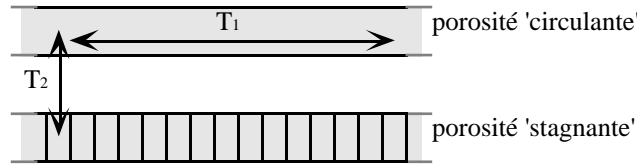


Figure IV-8 : Schéma de fonctionnement du modèle de Coats et Smith appliqué au transport par diffusion

En premier lieu, du fait qu'une partie du traceur à déplacer est contenue dans la porosité stagnante, il faut transférer celui-ci vers la porosité circulante. Ce transfert s'effectue avec un temps caractéristique T_2 , intrinsèque au couple matériau-traceur.

Ensuite, il faut procéder au transport proprement dit à travers la porosité circulante. Dans le cadre du transport par diffusion, le temps caractéristique de ce transport est proportionnel au carré de la distance à parcourir selon :

$$T_1 \approx \frac{\lambda^2}{D_1} \quad (\text{IV-5})$$

où D_1 est un coefficient de diffusion macroscopique qui caractérise la diffusion dans cette porosité.

Selon l'échelle de longueur λ à laquelle on souhaite faire diffuser le traceur, deux cas de figure extrêmes peuvent se présenter :

Aux **grandes échelles de longueur**, $T_1 \gg T_2$. C'est la diffusion dans la porosité circulante qui fixe la vitesse de déplacement du traceur. T_1 est donc un temps caractéristique de transfert à l'échelle λ , et le coefficient de diffusion $D(\vec{q})$ peut s'écrire grossièrement :

$$D(\vec{q}) \approx \frac{1}{q^2 T_1} \propto \lambda^2 \left(\frac{D_1}{\lambda^2} \right) = D_1 \quad (\text{IV-6})$$

$D(\vec{q})$ est donc indépendant de λ , de même qu'il est indépendant de la cinétique d'échange entre les deux niveaux de porosité. C'est effectivement ce que nous observons numériquement sur nos systèmes de sphères creuses, où $D(\vec{q})$ rejoint pour des λ suffisamment grands son asymptote macroscopique, et où la hauteur de cette asymptote se montre -par comparaison à l'intensité du creux- extrêmement peu sensible à la porosité ϕ_c des coques.

Aux **petites échelles de longueur**, $T_1 \ll T_2$. C'est cette fois l'étape de déstockage du traceur contenu dans la porosité stagnante qui est limitante pour le processus de transport. Notons que pour qu'un tel régime existe, il faut bien entendu que ces échelles puissent être encore suffisamment grandes devant la taille des pores pour que le découpage en zones stagnantes et circulantes garde sa pertinence. On a alors qualitativement :

$$D(\vec{q}) \approx \frac{1}{q^2 T_2} \propto \frac{\lambda^2}{T_2} \quad (\text{IV-7})$$

Quelque soit l'échelle de longueur considérée, le temps caractéristique de transport reste le même. $D(\vec{q})$ est donc d'autant plus faible que λ est petit : c'est ainsi que naîtrait "l'effet de creux". Ce raisonnement suggère en outre que dans la phase 'montante' de ce creux, $D(\vec{q})$ doit évoluer comme le carré de λ . Si nous retournons observer les données calculées pour les systèmes de sphères creuses, c'est effectivement ce qui tend à apparaître pour la porosité de coque de 0.0001, porosité pour laquelle la zone de creux commence à être assez étendue pour pouvoir évoluer suffisamment loin de l'échelle microscopique du matériau. Pour les autres valeurs de ϕ_c , nous pensons en revanche que le creux se situe trop près des échelles microscopiques, et n'a plus la place de "pleinement s'exprimer".

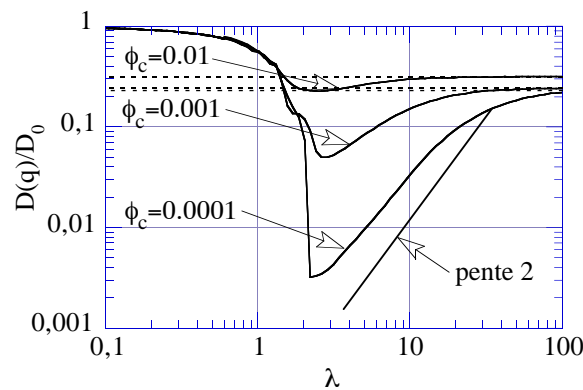


Figure IV-9 : Coefficients $D(q)$ dans les 3 réseaux de sphères creuses dans la direction $[100]$. Le comportement algébrique de $D(q)$ dans la zone montante du 'creux' est mis en valeur.

• Extrémité droite λ_3 du creux

Sur la base du raisonnement précédent, la longueur d'onde λ_3 (cf. introduction de ce chapitre), à laquelle $D(\vec{q})$ rejoint son asymptote macroscopique peut être estimée par :

$$T_1 \approx T_2 \quad (\text{IV-8})$$

soit

$$\lambda_3 \propto \sqrt{\frac{T_2}{D_1}} \quad (\text{IV-9})$$

Dans notre système de sphères creuses, il paraît raisonnable de dire que T_2 est inversement proportionnel à la porosité ϕ_c des coques. Il vient ainsi que quand ϕ_c baisse, λ_3 doit se décaler vers la droite comme $\phi_c^{-1/2}$. Le fait d'avoir trouvé plus haut $\lambda_{0.0001}$ et $\lambda_{0.001}$ respectivement 10 fois et un peu plus de 3 fois plus grands que $\lambda_{0.01}$ conforte cette interprétation.

• **Lieu λ_2 du minimum de $D(q)$**

Il reste à présent à comprendre pourquoi la longueur d'onde λ_2 à laquelle $D(\vec{q})$ passe par son minimum est quasiment insensible à la valeur de ϕ_c . Sur les courbes ci-dessus, plus ϕ_c est faible, plus λ_2 agit comme un véritable seuil en dessous duquel $D(\vec{q})$ remonte brutalement. Parallèlement, pour $\phi_c=0.0001$, la loi algébrique en λ^2 est qualitativement vérifiée jusqu'à ce minimum. λ_2 s'impose donc également comme une limite brutale vis à vis de la validité du modèle de Coats et Smith.

Nous expliquons ce phénomène de la manière suivante :

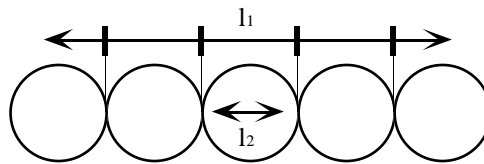


Figure IV-10 : Représentation des longueurs l_1 et l_2 sur le réseau de sphères creuses (cf. texte)

Dans notre système, la porosité 'stagnante' est constituée d'un ensemble de cavités fermées (i.e., l'intérieur des sphères). Tant que l'on regarde la diffusion à une échelle de longueur l_1 supérieure à la taille des sphères, les coques poreuses sont un passage obligé pour le traceur. Elles jouent véritablement un rôle de barrière entre les porosités intra et inter-grains, en même temps qu'elles effectuent un cloisonnement entre sphères voisines qui rend la diffusion extrêmement difficile à travers la seule porosité intérieure à celles-ci. Il existe alors réellement dans le matériau des porosités stagnante et circulante, et une conception du système du type 'Coats et Smith' est légitime.

En revanche, dès que l'échelle de longueur sondée atteint la taille des grains - l_2 sur le dessin-, il est possible dans l'expérience de diffusion du profil sinusoïdal de faire se compenser une partie significative des déséquilibres de concentration de manière interne à chaque sphère, sans plus avoir à traverser les coques poreuses. Ces coques perdent soudainement leur rôle de contrôle vis à vis de la cinétique de transport. Le coefficient $D(\vec{q})$ remonte donc de manière d'autant plus spectaculaire que ce contrôle était fort. Les espaces intra-grains deviennent des lieux de transport aussi efficaces que l'espace inter-grains. La discrimination entre porosités stagnantes et circulantes perd tout son sens, et le modèle de Coats et Smith devient caduque.

Contrairement à λ_3 , la longueur d'onde λ_2 nous paraît donc attachée de manière plus intime à la structure du matériau, et nous pensons que c'est pour cela qu'elle reste proche des échelles de longueur caractéristiques de la microgéométrie du système. Du fait que dans nos 3 réseaux de sphères creuses nous avons travaillé à géométrie constante, ceci expliquerait pourquoi λ_2 reste voisin de la taille des sphères et subit très peu d'évolution quand la porosité ϕ_c des coques passe de 0.01 à 0.0001.

3.2.3 Longueur d'onde λ_2 vs effets de diffraction

• Un rapprochement séduisant...

Nous avons observé au chapitre III qu'aux temps longs, le propagateur de diffusion $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ peut montrer des pics de diffraction pour des longueurs d'onde correspondant à de fortes corrélations pore-pore dans le matériau. Bergman et Dunn (1994) ont en outre vu pour des empilements de sphères que ces pics étaient entre 10 et 100 fois plus intenses dans des systèmes périodiques que ce que Callaghan et al. (1991), Sen et al. (1995) et nous même avons constaté expérimentalement pour des empilements désordonnés. Dans le cas du système cubique simple, Bergman et Dunn ont même calculé dans la direction [100] qu'aux temps longs, l'intensité du pic situé en $q = 2\pi/d$ (où d est le diamètre des sphères) se stabilise à la valeur d'environ 0.1, soit juste au niveau où nous arrêtons de prendre en compte les valeurs de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ pour le calcul de $D(\vec{q})$. La présence d'un tel pic en un vecteur \vec{q} donné peut ainsi constituer une cause de ralentissement forcé de la cinétique de décroissance temporelle de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$.

Il pourrait donc être tentant de dire que dans des systèmes périodiques tels que ceux que nous avons étudié numériquement, ce serait pour le vecteur \vec{q} correspondant au pic de diffraction le plus intense que le coefficient $D(\vec{q})$ serait le plus faible. Nous expliquons ici pourquoi cette vision des choses nous semble inexacte.

• ... mais inexact

Si nous notons a la période de nos systèmes, les pics dans la direction [100] ne peuvent apparaître qu'en (Kittel, 1976) :

$$\lambda = a, \frac{a}{2}, \frac{a}{3}, \dots, \frac{a}{n}, \dots \quad (\text{IV-10})$$

Or, dans le système de sphères creuses, de même que dans l'empilement cubique simple de sphères, c'est clairement vers $\lambda_2 \approx 2a$ que se situe le minimum de $D(\vec{q})$ dans la direction [100]. Dans ces deux systèmes, λ_2 ne peut donc correspondre directement à aucun pic de diffraction. Il est vrai que dans le système de carrés pleins, le creux dans la direction [10] apparaîtrait plutôt centré autour de la valeur $\lambda_2 \approx a$, qui correspond, elle, à la première valeur de la liste ci-dessus. Néanmoins, si nous observons la courbe $D(\vec{q})$ plus en détail, nous voyons que le véritable minimum est en fait plutôt réalisé pour une valeur intermédiaire entre a et $a/2$, et connaît en revanche à la verticale de $\lambda = a$ une légère bosse.

La manière dont λ_2 est sensible à la structure du matériau nous semble ainsi devoir être différente de celle dont les pics de diffraction apparaissent. Revenons à l'expérience de diffusion du profil sinusoïdal dans les sphères creuses (Figure IV-11 ci-après).

Dans l'expérience de 'diffraction' aux temps longs, le profil de concentration initial est créé en phase avec la structure, de sorte à avoir localement en fin du régime pseudo-exponentiel des temps intermédiaires (cf. chapitre III) un maximum de résidus de concentration qui, aux temps longs, doivent diffuser sur de très grandes distances à travers le matériau pour se résorber.

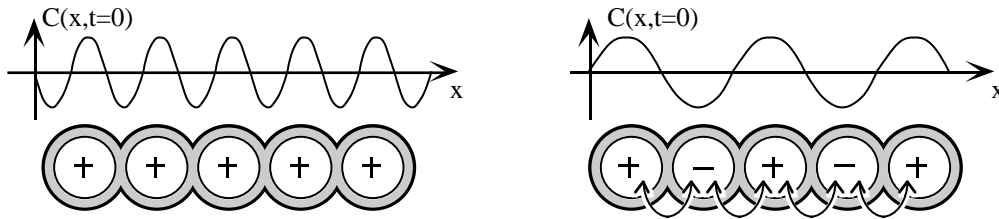


Figure IV-11 : État initial des concentrations dans le système de sphères creuses pour l'expérience de diffusion de profil sinusoïdal. A gauche : onde plane initiale de même périodicité que le système. A droite : onde plane de périodicité double. Les signes + et - à l'intérieur des sphères indiquent si elles contiennent un excès ou un déficit de concentration de traceur en début d'expérience.

Au contraire, le minimum de la courbe $D(\vec{q})$ a lieu pour une longueur d'onde λ_2 pratiquement d'une périodicité double de celle du système. Elle ne crée aux temps longs presque aucun résidu local : chaque excès ou déficit de concentration de traceur trouve à une distance $\lambda_2/2$ à gauche ou à droite de quoi être très exactement compensé. Cette longueur d'onde a en fait pour effet "d'exciter" en opposition de phase des espaces intra-sphères voisins. Elle permet ainsi, pendant le régime pseudo-exponentiel des temps intermédiaires, de solliciter au maximum l'effet de barrière des coques poreuses avec une longueur d'onde aussi courte que possible.

L'effet de diffraction est donc un effet purement géométrique qui survient aux temps longs, alors que "l'effet de creux" inclue des effets dynamiques de transport locaux qui concernent plutôt les temps intermédiaires (au sens du chapitre III). Nous pensons donc que les deux ne peuvent pas et ne doivent pas être confondus. Il est cependant vrai que ce sont pratiquement les mêmes structures du matériau qui donnent ici naissance aux deux phénomènes, et il serait intéressant dans des recherches futures de voir si il existe des systèmes dans lesquels λ_2 et le lieu des pics de diffraction pourraient être clairement décorrélés.

3.2.4 Échelle de longueur λ_3 et propriétés de transport

L'échelle de longueur λ_3 est singulière : sur l'exemple des sphères creuses, elle semble pouvoir être parfois très grande devant la taille des billes (près de 100 diamètres de billes pour $\phi_c = 0.0001$), et se situe donc à des échelles de longueur auxquelles le système devrait pourtant légitimement pouvoir -au moins d'un point de vue géométrique- être regardé comme un milieu homogène, et ne plus subir d'accident.

Partant ainsi du principe que λ_3 n'est représentative d'aucune structure géométrique 'visible' du matériau, nous avons mené en Annexe IV une étude spécifique visant à voir si, dans le modèle de sphères creuses, λ_3 pouvait avoir une 'signature' directe au niveau des propriétés de transport du système. Nous en résumons ici brièvement la démarche et les conclusions.

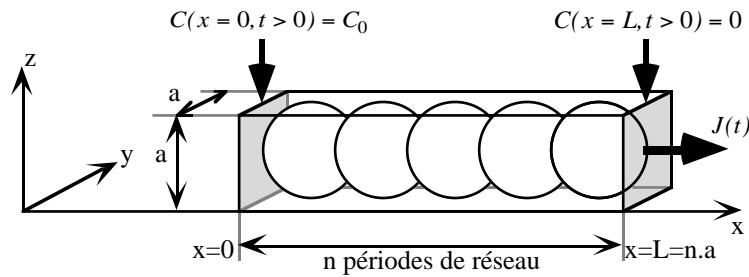


Figure IV-12 : Mise en oeuvre des réseaux de sphères creuses dans une expérience d'invasion de traceur

L'étude s'appuie essentiellement sur des simulations menées à l'aide de notre code 3D de résolution de la loi de Fick. Nous étudions la diffusion d'un traceur à travers une ligne de n sphères creuses sensée représenter, via l'imposition de conditions aux limites périodiques dans les directions y et z , une tranche découpée dans le réseau infini des paragraphes précédents. A l'origine des temps, la concentration de traceur est nulle en tout point du réseau poreux. On impose alors une concentration C_0 sur le bord gauche de la boîte de calcul (en $x = 0$) et une concentration nulle sur le bord opposé (en $x = L$), puis on suit au cours du temps le flux moyen $J(t)$ de traceur par unité de surface à travers le bord droit.

Nous cherchons, en faisant varier la valeur de ϕ_c et l'épaisseur $L = na$ de la tranche, à comparer $J(t)$ avec le flux prédit lorsqu'on modélise la diffusion dans le matériau tour à tour avec :

- la loi de Fick macroscopique
- la modèle diffusif de Coats et Smith

Nous montrons qu'il est possible, à peine dépassée une épaisseur de matériau de l'ordre de 4 diamètres de billes, de modéliser le transport par diffusion avec ces modèles de milieu continu. λ_3 agit comme un seuil quant au choix du modèle pertinent. Au delà, la loi de Fick macroscopique instationnaire est applicable. En deçà, seul le modèle de Coats et Smith se révèle satisfaisant, montrant ainsi qu'une bonne modélisation à ces échelles se doit de tenir compte de l'existence des divers niveaux de porosité présents à l'échelle microscopique.

3.2.5 Conclusion

Nous avons pu mener dans les pages qui précèdent une étude du 'creux' de la courbe $D(q)$ dans le cadre de systèmes de sphères creuses, très proches du modèle de Coats et Smith.

• Origine de l'effet de creux

La question qui motivait l'étude de ces réseaux était de savoir si il existait une relation directe entre la présence de porosités circulante et stagnante d'une part et l'effet de creux de la courbe $D(q)$ d'autre part. L'ensemble des simulations menées ici sur ce système semble établir clairement un lien de cause à effet entre les deux phénomènes pour des systèmes à double porosité de type 'Coats et Smith'.

Nous pouvons néanmoins encore nous demander dans quelle mesure ce résultat est transposable à des systèmes qui ne posséderaient pas une porosité aussi organisée que les sphères creuses. Nous pensons en particulier ici aux empilements de sphères pleines du chapitre III, qui exhibent le creux sans pour autant présenter de structures particulières à l'échelle des pores. Cette question fera l'objet des paragraphes suivants.

• **Échelle de longueur λ_2**

Nous avons montré sur l'exemple des sphères creuses que la différenciation entre porosités stagnante et circulante est extrêmement liée à l'échelle de longueur considérée. λ_2 agit à ce niveau comme un seuil brutal au delà duquel la différenciation est légitime, mais en deçà duquel les deux porosités retrouvent un rôle équivalent. λ_2 s'est ici avérée proche des échelles de longueurs caractéristiques de la microgéométrie du matériau. La question reste ouverte de savoir à quel point λ_2 est lié aux échelles de corrélation importantes du système. Nous avons néanmoins déjà des éléments qui nous poussent à penser que λ_2 n'a pas une origine purement structurale comme, par exemple, les longueurs d'onde auxquelles apparaissent les pics de diffraction dans le propagateur aux temps longs, mais surtout une origine dynamique fortement liée à l'état de connexion local des pores.

• **Homogénéisation du matériau et échelle de longueur λ_3**

L'étude résumée plus haut montre qu'en ce qui concerne l'homogénéisation des lois de transport, deux échelles de longueur doivent bien être distinguées :

- une **échelle d'homogénéisation**, typiquement de quelques tailles de sphères, -que nous assimilons à la taille du VER-, au delà de laquelle le système peut être vu comme géométriquement homogène, et être décrit comme un milieu continu, éventuellement au moyen de lois complexes.

- l'**échelle Fickienne** λ_3 , supérieure ou égale à la précédente, dont le rôle se borne à indiquer le seuil au delà duquel la loi de Fick instationnaire suffit à décrire le matériau.

Les propriétés de λ_3 méritent cependant d'être commentées. Dans les sphères creuses, où nous faisons l'hypothèse que l'interaction fluide-matériau (et/ou traceur-matériau, selon que l'on considère l'autodiffusion ou le transport par diffusion) est purement stérique, λ_3 ne dépend pas de la nature du fluide et/ou du traceur utilisé : strictement parlant, elle est en effet uniquement fonction de la géométrie du réseau poreux -géométrie dans laquelle nous incluons la porosité et la tortuosité des coques-. Néanmoins, le fait de trouver λ_3 de l'ordre de 100 périodes de réseau pour $\phi_c = 0.0001$ montre que cette longueur d'onde peut paraître parfois complètement décorrélée de la taille des structures 'évidentes' du système -ici, la taille des sphères-. Nous qualifions donc λ_3 d'**échelle de longueur 'cachée'** du système : certes engendrée par les détails géométriques du réseau poreux, elle a néanmoins, comme λ_2 , une origine dynamique, et ne se manifeste que lorsque le matériau est sollicité d'une manière particulière. Un corollaire de tout ceci est que sans étude approfondie, l'échelle Fickienne ne peut être lue directement sur une simple image du matériau.

3.3 Généralisation de l'effet de creux

3.3.1 Préliminaires

L'étude des systèmes de sphères creuses des pages précédentes peut paraître biaisée par le fait que nous avons cherché à nous rapprocher -parfois jusqu'à la caricature- du modèle de Coats et Smith. Tout été fait en effet pour que :

- les porosités circulante et stagnante soient identifiables à l'échelle microscopique
- les cinétiques d'échange entre les deux porosités soient artificiellement ralenties en donnant à ϕ_c des valeurs certainement non-physiques.

Afin de mieux comprendre le 'creux' en général, nous cherchons à présent à identifier, parmi les hypothèses fortes à la base du modèle de Coats et Smith, quels éléments sont réellement nécessaires à l'apparition de cet effet. En particulier, les systèmes de billes pleines étudiées au chapitre III montrent d'emblée qu'une discrimination nette entre 2 porosités dans le matériau n'est pas indispensable pour créer ce phénomène.

Nous prenons du recul par rapport aux systèmes de sphères creuses, afin d'apporter les éléments de réponse les plus généraux possibles aux questions suivantes :

1 - Dans le modèle de Coats et Smith, l'effet de creux est-il uniquement dû à la présence de la porosité stagnante, ou également à la manière particulière dont celle-ci est prise en compte dans les équations du modèle ?

2 - L'hypothèse qu'une porosité soit stagnante est-elle réellement nécessaire, ou suffit-il que plusieurs niveaux de porosité coexistent dans le matériau pour que l'effet de creux apparaisse ?

3 - Comment l'effet de creux apparaît-il lorsqu'il n'existe pas dans la géométrie du matériau de séparation claire entre plusieurs niveaux de porosité ?

Les réponses à chacune de ces questions prennent la forme de 3 théorèmes mathématiques. Ils mettent en oeuvre des raisonnements similaires. Nous ne détaillerons que la démonstration du dernier, seule démonstration dont les résultats partiels nous seront utiles lors des discussions qui suivront.

3.3.2 Modèle à zones parallèles

Le premier résultat est le suivant :

"L'effet de creux n'est pas le seul fait du modèle de Coats et Smith, et apparaît en fait dans tous les modèles à porosité stagnante de la littérature."

Ceci confirme que ce phénomène est bien le fait physique de la porosité stagnante elle-même, et non un artefact tributaire d'une quelconque écriture particulière des équations de ces modèles.

La démonstration s'appuie sur la propriété -présentée au chapitre I, et établie en Annexe I-B - que ces modèles peuvent être vus comme des cas particuliers du modèle multiporosités à zones parallèles. Nous nous contentons ainsi de prouver le caractère systématique du creux dans ce dernier modèle.

Les détails de démonstration sont donnés en Annexe IV. La démarche du raisonnement est la suivante. Redonnons les équations du modèle :

$$\begin{cases} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \sum_{j \geq 2} \frac{C_j - C_1}{t_j} \\ \phi_j \frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{C_1 - C_j}{t_j} \quad j \geq 2 \end{cases} \quad (\text{IV-11})$$

1 - Ce modèle, tout comme le modèle de Coats et Smith, possède sa propre structure de bandes. Son propagateur de diffusion peut donc s'écrire :

$$\mathcal{G}(q, t) = \sum_{n \geq 0} a_n(q) e^{-\frac{t}{T_n(q)}} \quad (\text{IV-12})$$

Au voisinage de $q = 0$, $a_0(q)$ reste proche de 1, tandis que $1/T_0(q)$ tend vers 0. Dans ce contexte, nous montrons en Annexe IV, toujours au voisinage de $q = 0$, que $D(q)$ peut être majoré par un autre coefficient $D_{sup}(q)$, plus facile à manipuler, défini par :

$$e^{-D_{sup}(q)q^2 t^*} = 0.1 \quad (\text{IV-13})$$

où t^* est le temps pour lequel :

$$a_0(q) e^{-\frac{t^*}{T_0(q)}} = 0.1 \quad (\text{IV-14})$$

2 - Nous établissons, en calculant les développements limités en $q = 0$ de $a_0(q)$ et $1/T_0(q)$, le comportement de $D_{sup}(q)$ dans la limite des grandes échelles de longueur. Un premier résultat est que :

$$\lim_{q \rightarrow 0} D_{sup}(q) = \lim_{q \rightarrow 0} D(q) \quad (\text{IV-15})$$

Nous montrons ensuite que $D_{sup}(q)$ s'avère tendre vers cette limite par valeurs inférieures, ce qui prouve alors, du fait que $D_{sup}(q)$ majore $D(q)$, que $D(q)$ tend aussi vers sa limite macroscopique par valeurs inférieures, c'est à dire, que l'effet de creux est présent.

3.3.3 Modèle de Bai et Elsworth généralisé

Le deuxième résultat concerne le modèle de Bai et Elsworth (1995). Sa spécificité vient de ce qu'il distingue plusieurs niveaux de porosité, mais qu'il laisse la possibilité à chacun de posséder son propre coefficient de diffusion, de sorte qu'il n'existe pas à proprement parler de porosité 'stagnante'.

Afin de garder un cadre de discussion le plus étendu possible, nous avons anticipé un éventuel développement à venir de modèles de ce type en considérant directement tous les modèles de la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \sum_{k \geq 2} \frac{C_k - C_1}{t_{1k}} \\ \vdots \\ \phi_j \frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + \sum_{k \neq j} \frac{C_k - C_j}{t_{jk}} \\ \vdots \end{array} \right. \quad (\text{IV-16})$$

et qui possèdent les deux spécificités -peu contraignantes- suivantes :

- ne posséder qu'un nombre N fini de niveaux de porosité.
- qu'il existe des connections -c'est à dire, des échanges de matière- directes ou indirectes entre tous les niveaux de porosité. (Nous admettons en effet que certains temps t_{ij} puissent être infinis, qui rendent alors compte de l'absence de lien direct entre des niveaux de porosité i et j).

Nous montrons en Annexe IV que ce modèle développe systématiquement le creux, sauf quand tous les rapports D_j / ϕ_j sont égaux. En d'autres termes, l'étude de notre "modèle de Bai et Elsworth généralisé" permet de relativiser les conclusions des paragraphes passés :

"L'existence de "vraies zones stagnantes" n'est pas une condition strictement nécessaire à l'apparition de l'effet de creux. Il suffit en fait que le système comporte plusieurs niveaux de porosités qui n'aient pas tous les mêmes capacités intrinsèques de transport."

3.3.4 Approche modes propres de Bergman

Les deux études précédentes montrent que l'effet de creux apparaît dès qu'il existe dans le système au moins deux niveaux de porosité ayant des propriétés de transport différentes, et capables d'échanger entre eux de la matière avec une cinétique contrôlée. Néanmoins, elles ne répondent pas à la question de l'origine géométrique de ces différents niveaux, et il reste de surcroît des matériaux tels que les empilements de billes pleines où l'effet de creux apparaît sans pour autant que l'on puisse réellement identifier différents types de porosités dans leur microstructure.

Répondre à ces questions demande d'observer nos matériaux à une échelle inférieure au VER, et donc d'abandonner l'approche 'milieux continus' utilisée plus haut. C'est dans cet esprit que nous reprenons ici les développements de Bergman (1997) présentés au Chapitre I. Nous trouvons en effet là une approche exacte qui donne matière à discuter de l'apparition de l'effet de creux dans un matériau homogène quelconque à porosité connectée.

Nous nous plaçons dans le canevas de démonstration décrit au §3.3.2, et nous cherchons donc à calculer un développement limité en $q = 0$ du majorant $D_{sup}(q)$ de $D(q)$.

• **Développement limité en $q = 0$ de la bande fondamentale**

Bergman a suggéré qu'il était possible, dans un matériau homogène quelconque à porosité connectée, de définir au voisinage de $q = 0$ une bande fondamentale d'états propres. Nous en redonnons le développement en reprenant les définitions et notations du chapitre I :

$$\begin{cases} \varphi_{\vec{q}}(\vec{r}) = e^{i\vec{q} \cdot \vec{\theta}(\vec{r})} \left[1 + \vec{q} \cdot \left(\underline{\underline{f}}(\vec{r}) \cdot \vec{q} \right) \right] + O(q^3) & \vec{r} \in V_p \\ \lambda_{\vec{q}} = \vec{q} \cdot \left(\left(\frac{1}{\underline{\underline{\tau}}} \right) \cdot \vec{q} \right) + \lambda^{(4)}(\vec{q}) + o(q^4) \end{cases} \quad (\text{IV-17})$$

Fixons nous un vecteur unitaire \vec{u} , et étudions la diffusion selon sa direction. Le développement ci-dessus peut légèrement se simplifier selon :

$$\begin{cases} \varphi_{q\vec{u}}(\vec{r}) = e^{iq \cdot \theta_{\vec{u}}(\vec{r})} \left[1 + g_{\vec{u}}(\vec{r}) q^2 \right] + O(q^3) & \vec{r} \in V_p \\ \lambda_{q\vec{u}} = \frac{1}{\tau_{\vec{u}}} q^2 + \lambda_{\vec{u}}^4 q^4 + o(q^4) \end{cases} \quad (\text{IV-18})$$

où nous avons introduit les nouvelles notations :

$$\begin{aligned} \theta_{\vec{u}}(\vec{r}) &= \vec{u} \cdot \vec{\theta}(\vec{r}) & f_{\vec{u}}(\vec{r}) &= \vec{u} \cdot \left(\underline{\underline{f}}(\vec{r}) \cdot \vec{u} \right) \\ \frac{1}{\tau_{\vec{u}}} &= \vec{u} \cdot \left(\left(\frac{1}{\underline{\underline{\tau}}} \right) \cdot \vec{u} \right) & \lambda_{\vec{u}}^4 &= \lambda^{(4)}(\vec{u}) = - \left\langle \left\| \vec{\nabla} f_{\vec{u}}(\vec{r}) \right\|^2 \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \end{aligned} \quad (\text{IV-19})$$

Nous vérifions en premier lieu que les modes $\varphi_{q\vec{u}}(\vec{r})$ sont correctement normalisés. Cette opération n'a pas été faite explicitement par Bergman. Or, nous avons besoin pour la suite d'avoir pour tout q :

$$\left\langle \left| \varphi_{q\vec{u}}(\vec{r}) \right|^2 \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} = 1 \quad (\text{IV-20})$$

Nous calculons à partir des expressions ci-dessus :

$$\left\langle \left| \varphi_{q\vec{u}}(\vec{r}) \right|^2 \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} = \left\langle \left| 1 + g_{\vec{u}}(\vec{r}) q^2 + O(q^3) \right|^2 \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} = 1 + 2 \cdot \underbrace{\text{Re} \left(\left\langle g_{\vec{u}}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \right)}_{=0} q^2 + O(q^3) \quad (\text{IV-21})$$

La normalisation des $\varphi_{q\vec{u}}(\vec{r})$ apparaît satisfaisante jusqu'à l'ordre 2 en q . Nous pouvons donc procéder au calcul à l'ordre 2 de la pondération $a_0(q)$ de la bande fondamentale avec la même formule qu'en milieu périodique :

$$a_0(q) = \left| \left\langle \varphi_{q\vec{u}}(\vec{r}) e^{-iq\vec{u} \cdot \vec{r}} \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \right|^2 = \left| \left\langle e^{iq(\theta_{\vec{u}}(\vec{r}) - \vec{u} \cdot \vec{r})} \left[1 + f_{\vec{u}}(\vec{r}) q^2 \right] + O(q^3) \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \right|^2 \quad (\text{IV-22})$$

Du fait que $\theta_{\vec{u}}(\vec{r}) - \vec{u} \cdot \vec{r}$ est une fonction bornée (voir chapitre I), nous avons le droit de faire le développement limité suivant :

$$e^{iq(\theta_{\bar{u}}(\bar{r}) - \bar{u} \cdot \bar{r})} = 1 + iq(\theta_{\bar{u}}(\bar{r}) - \bar{u} \cdot \bar{r}) - \frac{1}{2}(\theta_{\bar{u}}(\bar{r}) - \bar{u} \cdot \bar{r})^2 q^2 + O(q^3) \quad (\text{IV-23})$$

Il vient :

$$\begin{aligned} & \left\langle e^{iq(\theta_{\bar{u}}(\bar{r}) - \bar{u} \cdot \bar{r})} \left[1 + f_{\bar{u}}(\bar{r})q^2 \right] + O(q^3) \right\rangle_{\bar{r} \in V_p} \\ &= 1 + iq \underbrace{\langle (\theta_{\bar{u}}(\bar{r}) - \bar{u} \cdot \bar{r}) \rangle_{\bar{r} \in V_p}}_{=0} - \frac{1}{2} q^2 \langle (\theta_{\bar{u}}(\bar{r}) - \bar{u} \cdot \bar{r})^2 \rangle_{\bar{r} \in V_p} + q^2 \underbrace{\langle f_{\bar{u}}(\bar{r}) \rangle_{\bar{r} \in V_p}}_{=0} + O(q^3) \quad (\text{IV-24}) \\ &= 1 - \frac{1}{2} q^2 \langle (\theta_{\bar{u}}(\bar{r}) - \bar{u} \cdot \bar{r})^2 \rangle_{\bar{r} \in V_p} + O(q^3) \end{aligned}$$

Nous en déduisons finalement que :

$$a_0(q) = 1 - q^2 \langle (\theta_{\bar{u}}(\bar{r}) - \bar{u} \cdot \bar{r})^2 \rangle_{\bar{r} \in V_p} + O(q^3) \quad (\text{IV-25})$$

Ce développement présente la particularité de posséder un terme d'ordre 2 non nul. Ceci n'est pas le cas en annexe IV dans les modèles de milieux continus.

En ce qui concerne l'équation de la bande fondamentale dans le plan $(q, \frac{1}{T})$, nous retrouvons :

$$\frac{1}{T_0(q)} = D_0 \lambda_{q\bar{u}} = \frac{D_0}{\tau_{\bar{u}}} q^2 + D_0 \lambda_{\bar{u}}^4 q^4 + o(q^4) \quad (\text{IV-26})$$

Nous obtenons ainsi un développement limité de $D_{sup}(q)$:

$$\begin{aligned} D_{sup}(q) &\equiv \frac{\ln 10}{q^2 T_0(q) [\ln a_0(q) + \ln 10]} \\ &= \frac{D_0}{\tau_{\bar{u}}} + D_0 \left(- \left\langle \left\| \vec{\nabla} f_{\bar{u}}(\bar{r}) \right\|^2 \right\rangle_{\bar{r} \in V_p} + \frac{1}{\tau_{\bar{u}} \ln 10} \left\langle (\theta_{\bar{u}}(\bar{r}) - \bar{u} \cdot \bar{r})^2 \right\rangle_{\bar{r} \in V_p} \right) q^2 + O(q^3) \quad (\text{IV-27}) \end{aligned}$$

• Discussion

Contrairement aux études menées en annexe IV sur les modèles de milieux continus, le terme d'ordre 2 du coefficient de diffusion $D_{sup}(q)$ n'est pas systématiquement négatif. Son signe résulte ici de la compétition entre 2 termes :

$$- \left\langle \left\| \vec{\nabla} f_{\bar{u}}(\bar{r}) \right\|^2 \right\rangle_{\bar{r} \in V_p} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\tau_{\bar{u}} \ln 10} \left\langle (\theta_{\bar{u}}(\bar{r}) - \bar{u} \cdot \bar{r})^2 \right\rangle_{\bar{r} \in V_p} \quad (\text{IV-28})$$

Avant tout, nous ne devons pas oublier que $D_{sup}(q)$ n'est qu'un majorant de $D(q\bar{u})$, et qu'alors que la négativité de ce terme de second ordre implique que l'effet de creux est présent, sa positivité ne préjuge en revanche aucunement de l'absence de ce phénomène. Tentons de donner une signification physique à chacune des deux

expressions ci-dessus. En premier lieu, rappelons que $\theta_{\vec{u}}(\vec{r})$ peut être défini au moyen des équations (voir chapitre I) :

$$\begin{cases} \Delta \theta_{\vec{u}}(\vec{r}) = 0 & \vec{r} \in V_p \\ \vec{\nabla} \theta_{\vec{u}}(\vec{r}) \cdot \vec{n} = 0 & \vec{r} \in \text{interface} \\ \theta_{\vec{u}}(\vec{r}) = \vec{u} \cdot \vec{r} + O(1) & \text{à } l \ll \infty \end{cases} \quad (\text{IV-29})$$

$\theta_{\vec{u}}(\vec{r})$ est ainsi interprétable -à la dimension près- comme une concentration de traceur à l'intérieur des pores dans l'expérience suivante de diffusion en régime stationnaire :

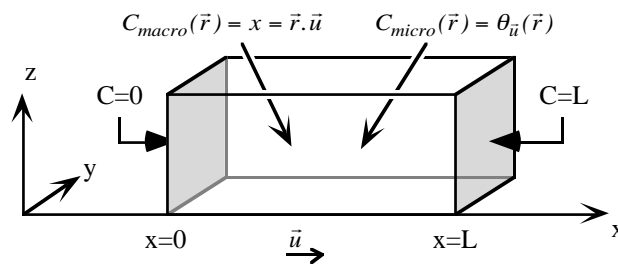


Figure IV-13 : Expérience de diffusion de traceur en régime stationnaire. L'axe x a été orienté dans le même sens que le vecteur u . Les concentrations en $x=0$ et $x=L$ sont fixées, et imposent à l'intérieur du matériau poreux un gradient de concentration macroscopique \vec{u} . $\theta_{\vec{u}}(\vec{r})$ s'interprète comme le champ de concentration à l'intérieur des pores.

$\langle (\theta_{\vec{u}}(\vec{r}) - \vec{u} \cdot \vec{r})^2 \rangle$ mesure donc l'amplitude des fluctuations locales de $\theta_{\vec{u}}(\vec{r})$ par rapport à la concentration macroscopique moyenne $\vec{u} \cdot \vec{r}$.

Intéressons nous maintenant aux équations qui définissent $f_{\vec{u}}(\vec{r})$:

$$\begin{cases} \langle f_{\vec{u}}(\vec{r}) \rangle_{\vec{r} \in V_p} = 0 \\ \Delta f_{\vec{u}}(\vec{r}) = \|\vec{\nabla} \theta_{\vec{u}}(\vec{r})\|^2 - \frac{1}{\tau_{\vec{u}}} = \|\vec{\nabla} \theta_{\vec{u}}(\vec{r})\|^2 - \left\langle \|\vec{\nabla} \theta_{\vec{u}}(\vec{r})\|^2 \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} & \vec{r} \in V_p \\ \vec{n} \cdot \vec{\nabla} f_{\vec{u}}(\vec{r}) = 0 & \vec{r} \in \text{interface} \end{cases} \quad (\text{IV-30})$$

Nous voyons que dans le cas où $\vec{\nabla} \theta_{\vec{u}}(\vec{r})$ a même norme en tout point du réseau poreux, le second membre de l'équation en deuxième ligne est nul, et donc $f_{\vec{u}}(\vec{r})$ elle-même est nulle. $\langle \|\vec{\nabla} f_{\vec{u}}(\vec{r})\|^2 \rangle_{\vec{r} \in V_p}$ peut ainsi être vu comme une mesure indirecte de l'inhomogénéité de la norme de $\vec{\nabla} \theta_{\vec{u}}(\vec{r})$.

Or, dans l'expérience de diffusion ci-dessus, $\vec{\nabla} \theta_{\vec{u}}(\vec{r})$ représente à une constante multiplicative près le flux de traceur à l'intérieur des pores. Le fait que la norme de

$\vec{\nabla}_{\vec{u}}\theta_{\vec{u}}(\vec{r})$ soit inhomogène signifie donc que tous les recoins du réseau poreux ne participent pas de manière égale au transport du traceur à travers le matériau.

La quantité $\langle \|\vec{\nabla}_{\vec{u}}f_{\vec{u}}(\vec{r})\|^2 \rangle_{\vec{r} \in V_p}$, qui est l'unique terme pouvant causer la négativité du terme d'ordre 2 dans le développement de $D_{sup}(q)$, s'avère donc à nouveau engendrée par la présence de zones plus 'paresseuses' que d'autres vis à vis du transport de matière sur de grandes distances. La nouveauté par rapport aux modèles de milieux continus étudiés ci-dessus est que :

- L'effet de creux n'est pas directement associé à l'existence de plusieurs niveaux de porosité clairement discriminables à l'échelle microscopique, mais uniquement aux inhomogénéités de la norme de $\vec{\nabla}_{\vec{u}}\theta_{\vec{u}}(\vec{r})$. Cela suggère qu'il puisse exister dans un matériau poreux un **effet Coats et Smith diffusif 'mou'** uniquement dû à la forme des pores, mais pas à une réelle présence de structures organisées stockeuses de matière comme nous avons pu en créer plus haut avec les sphères creuses.

- Le terme en $\langle (\theta_{\vec{u}}(\vec{r}) - \vec{u} \cdot \vec{r})^2 \rangle$ suggère -mais néanmoins, ne montre pas rigoureusement- que l'effet de creux pourrait éventuellement être absent dans le cas où les inhomogénéités de la norme de $\vec{\nabla}_{\vec{u}}\theta_{\vec{u}}(\vec{r})$ ne seraient pas suffisamment significatives.

Ces derniers éléments permettent à présent de proposer une origine à l'effet de creux dans les empilements de sphères pleines. En effet, si nous représentons schématiquement la forme des lignes de flux de traceur à travers le matériau, il apparaît clairement des zones dans lesquelles le flux est plus fort que dans d'autres. Nous voyons ainsi comment des zones 'plutôt paresseuses' peuvent coexister avec des zones 'plutôt actives', et créer le creux, sans qu'il existe pour autant de frontière nette entre les deux.

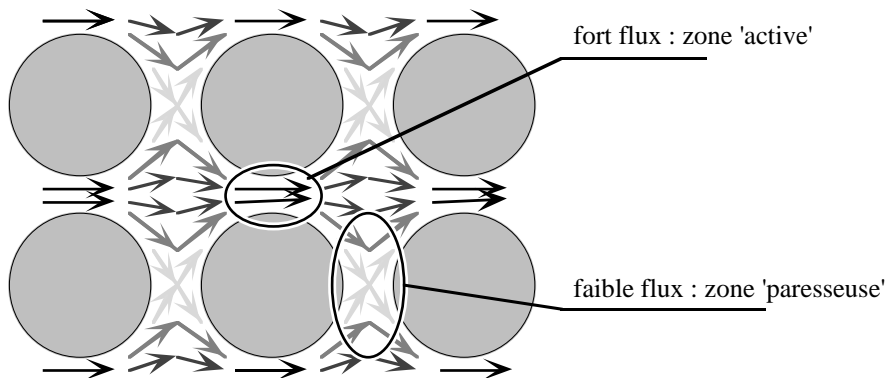


Figure IV-14 : Proposition d'interprétation microscopique de l'effet de creux dans les systèmes de sphères pleines. Une représentation schématique en niveaux de gris des lignes de flux et de leur intensité dans l'expérience de diffusion statique fait apparaître des zones de flux plus ou moins intenses.

3.4 Conclusion

• Origine et caractéristiques de l'effet de creux

Nous avons cherché ci-dessus à comprendre, dans le contexte d'une diffusion en régime moléculaire et sans adsorption, quels pouvaient être les phénomènes physiques sous-jacents au creux rencontré dans la courbe $D(\vec{q})$. Nos études ont été essentiellement guidées par une vision 'Coats et Smith' du phénomène. Elles se basent sur l'hypothèse de la présence de zones poreuses qui, du fait de leur géométrie ou de la manière dont elles sont connectées aux autres pores, ne peuvent participer que de façon réduite au transport de matière sur de grandes distances. Cette hypothèse fournit au creux une explication qui reste plausible dans tous systèmes, même ceux qui ne possèdent aucune organisation porale particulière (tels que les empilements de sphères pleines), grâce à la possibilité d'existence d'un effet Coats et Smith 'mou', issu d'une différenciation très nuancée des diverses zones de porosité.

Dans l'approche "Coats et Smith", l'effet de creux apparaît comme une propriété 'macroscopique' du système. La différenciation entre les zones 'actives' et 'paresseuses' sous jacentes ne se produit qu'au dessus d'une échelle de longueur seuil, approximativement donnée par λ_2 , et proche de la taille du VER. C'est de surcroît un phénomène dynamique qui tend à s'estomper -au moins en ce qui concerne la courbe $D(q)$ - lorsqu'on se place à des échelles de longueur de plus en plus grandes et que dualement, on s'intéresse à des échelles de temps de plus en plus longues.

• Différenciation des zones à l'origine de l'effet de creux

Dans notre vision "Coats et Smith" de l'effet de creux, la manière dont ces zones apparaissent revêt une grande diversité.

D'une part, le travail mené sur les modèles à porosité stagnante et sur les modèles de type Bai et Elsworth suggère qu'elles peuvent être très analogues aux zones stagnantes rencontrées en dispersion. Dans ce cas, l'intensité de l'effet de creux dépend fortement des temps caractéristiques d'échange entre celles-ci.

Une grande différence néanmoins par rapport à la dispersion est que dans les matériaux de type 'assemblage de morceaux de matériaux poreux' (Figure IV-15 ci-après, dessins de droite), le seul contraste de taille de pore avec la macroporosité environnante ne suffit pas à créer l'effet de creux. Dans de tels systèmes, pour avoir une différence notable de flux entre les différentes phases dans le cas du transport macroscopique, c'est en effet avant tout d'un contraste de tortuosité dont nous avons besoin.

Rien n'interdit en outre à l'effet de creux d'apparaître dans des structures qui ne possèdent qu'une seule taille de pore (Figure IV-15, dessins de gauche).

La dernière étude à partir de l'approche "modes propres" de Bergman montre également que dans le cadre de l'effet Coats et Smith 'mou', des zones 'actives' et 'paresseuses' peuvent apparaître d'une manière beaucoup plus subtile, qui sort des conceptions 'classiques' des zones stagnantes en dispersion, et qui n'implique aucune complexité particulière du réseau poreux. Dans l'exemple de la figure IV-16, le simple élargissement local d'un conduit poreux suffit à créer une zone de faible flux de matière qu'il serait certainement malvenu de vouloir isoler du reste du réseau.

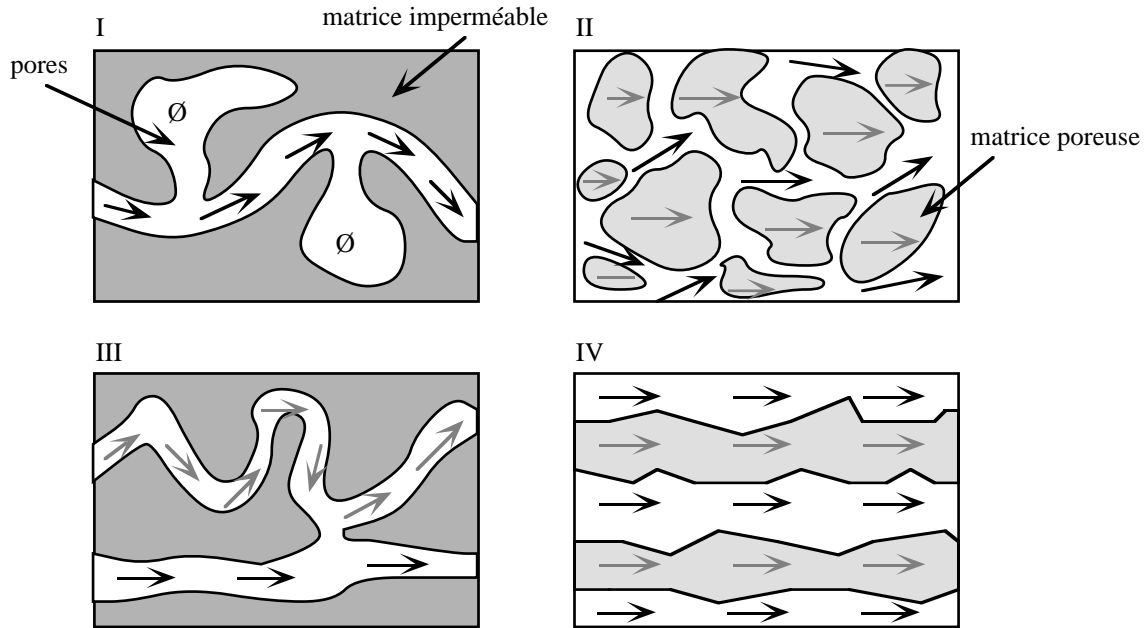


Figure IV-15 : Différents modes d'apparition de l'effet de creux. En haut, modèles à "zones stagnantes" : à gauche, zone stagnante dans un matériau à une seule taille de pores. À droite, zone stagnante dans un matériau 'hiérarchique'. En bas, modèles de type Bai et Elsworth : à gauche, deux canaux de tortuosité différente dans un matériau à une seule taille de pores. À droite, matériau hiérarchique où les deux phases sont 'percolantes'. Les flèches et leur niveau de gris indiquent l'intensité du flux dans une expérience de transport macroscopique.

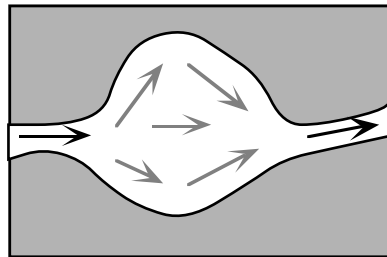


Figure IV-16 : Création d'une zone de faible flux par élargissement d'un canal poreux.

Ainsi, l'effet de creux, loin d'être une curiosité relative à un système particulier, paraît pouvoir être créé de tant de manières qu'il semble plutôt devoir être le lot commun de tous les systèmes poreux non-triviaux.

L'exemple du réseau 2D de carrés pleins montre enfin qu'il n'existe pas de définition univoque à ces zones 'actives' et 'paresseuses', et qu'un même pore peut revêtir l'une ou l'autre de ces qualités en fonction de la direction selon laquelle le transport par diffusion est considéré. Ceci fait en particulier que l'effet de creux est plus sensible à l'anisotropie géométrique du matériau que le tenseur de tortuosité, et que ce phénomène peut dans un même système être très marqué dans une direction tout en étant quasiment absent dans l'autre.

• Effet de creux et homogénéisation

L'effet de creux peut, s'il est assez fort, avoir des manifestations macroscopiques. Dans ce cas, au moins dans l'exemple des systèmes de sphères creuses, les modèles 'classiques' de milieux continus issus de l'homogénéisation se révèlent tout à fait apte à rendre compte du phénomène. Cet exemple de l'Annexe IV montre en outre que ces modèles gardent toute leur pertinence jusqu'à des échelles de longueur extrêmement proches de la taille du VER. Dans une vision 'Coats et Smith' du phénomène, sans doute faut-il voir là un effet de la soudaineté et de l'efficacité de la différenciation des zones actives et paresseuses, qui fait que les caractéristiques macroscopiques de cette différenciation sont entièrement acquises sitôt franchie l'échelle de longueur λ_2 .

Si nous considérons en revanche la manière dont les méthodes d'homogénéisation décrites au chapitre I (développements asymptotiques ou prise de moyenne sur volume mobile) prédisent l'effet de creux, nous nous apercevons que cette prédiction n'a lieu que dans des systèmes où coexistent à l'échelle microscopique deux zones ayant des propriétés de transport très différentes : ainsi en va-t-il du travail de Auriault et Lewandowska (1995) et de Piquemal (1992) qui ne parviennent à dériver respectivement leur modèle à noyau mémoire et leur modèle de Coats et Smith que dans des milieux diphasiques contrastés. Il semble donc qu'en dépit du caractère omniprésent que notre étude confère à l'effet de creux, les méthodes d'homogénéisation actuelles sont incapables de prédire cet effet dans les systèmes 'trop simples' que sont les milieux à une seule taille de pores qui, à l'instar de l'empilement de sphères ne seraient apte à développer qu'un effet Coats et Smith 'mou'. Peut être suffirait-il pour ce faire de pousser par exemple un cran plus loin en ε les développements asymptotiques. Toujours est-il qu'il serait intéressant, dans des travaux futurs, de comprendre à quel niveau les méthodes d'homogénéisation actuelles 'ratent' ce phénomène.

• Des possibles limites du modèle de Coats et Smith

Malgré le succès de l'approche Coats et Smith à expliquer l'effet de creux dans notre travail, nous ne saurions pourtant encore prétendre tout connaître de ce phénomène. En effet, prédire mathématiquement sa présence en considérant le comportement de $D(\bar{q})$ quand \bar{q} tend vers 0 et comprendre réellement ce qui se passe physiquement dans un système autour des échelles de longueur λ_2 , λ_3 sont deux choses bien différentes. Le modèle de Coats et Smith 'dur' nous a certes donné les clefs nécessaires pour comprendre le fonctionnement du système de sphères creuses à toutes les échelles de longueur. La question de savoir si sa version 'molle' serait apte à faire de même dans les empilements de sphères pleines reste en revanche ouverte.

4. Discussions - Conclusions

C'est en ce point de la thèse que s'achève notre étude du coefficient de diffusion $D(\bar{q})$. Ce coefficient a été construit au chapitre II comme un indicateur permettant de suivre en continu le phénomène de changement d'échelle pour le transport par diffusion en milieu poreux -en régime moléculaire et sans adsorption-. Nous pensons à présent avoir suffisamment dégrossi l'analyse des différents accidents de $D(\bar{q})$ pour en faire une interprétation globale, et dresser un portrait robot du changement d'échelle dans un matériau poreux 'simple'. Dans les discussions qui suivent, nous nous appuyerons sur une interprétation "Coats et Smith" de l'effet de creux.

4.1 Le passage micro-macro pour le transport par diffusion

Le comportement type de $D(\vec{q})$, observé pour la première fois au chapitre III et que nous rappelons ci-dessous, n'a cessé de se confirmer au cours du présent chapitre.

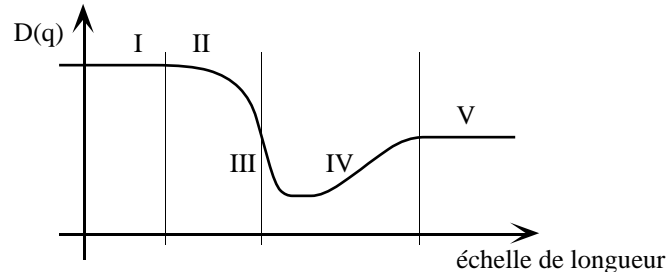


Figure IV-17 : Évolution type de $D(q)$ au passage du changement d'échelle

Nous pouvons ainsi dresser une liste des événements qui surviennent lors du changement d'échelle. Dans ce qui suit, la diffusion est envisagée sous l'angle du transport de traceurs. La courbe $D(\vec{q})$ permet de dénombrer cinq événements principaux lors du passage micro-macro :

I - Le caractère non-confiné de la diffusion aux échelles microscopiques se maintient jusqu'à environ une décade en dessous de la taille des pores.

II - Les premières interactions qui apparaissent avec la structure du matériau poreux sont les interactions stériques avec l'interface. A ce stade aucune information précise n'est encore disponible quant à la manière dont cette interface est organisée dans l'espace, et seule importe la quantité d'interface par unité de volume de pore.

III - A une échelle de longueur proche de la taille des pores, chaque pore prend soudainement conscience d'un rôle qu'il aura à jouer vis à vis du transport par diffusion à l'échelle macroscopique. Ce rôle est déterminé aussi bien par la forme du pore que par la manière dont il est connecté à son entourage. Il est entièrement fixé dès qu'est franchie l'échelle du VER du matériau, et se conserve à toutes les échelles de longueur supérieures. Dès lors, le matériau peut commencer à être décrit comme un milieu homogène, avec des propriétés intrinsèques à son réseau poreux.

IV - Cette prise de conscience du rôle de chacun dans le réseau poreux s'accompagne, dans le cas où des pores apparaissent plus 'paresseux' que d'autres, d'une chute brutale du coefficient de diffusion $D(\vec{q})$. Le transport de matière dans le matériau sollicite des échanges entre des pores 'actifs' et 'paresseux', échanges qui ralentissent le processus. Si ce ralentissement est suffisant, $D(\vec{q})$ peut même momentanément devenir inférieur à sa valeur asymptotique : c'est l'effet de creux. Cet effet tend à perdre en importance au fur et à mesure que l'on considère les grandes échelles de longueur, et donc que, dualement, on s'intéresse au transport sur des échelles de temps de plus en plus grandes.

V - Bien que chaque pore conserve le caractère 'actif' ou 'paresseux' acquis au III, l'effet de creux n'influe quasiment plus sur le transport de matière. La loi de Fick macroscopique instationnaire s'applique, et les seules grandeurs encore pertinentes pour décrire le transport par diffusion sont la porosité et la tortuosité du matériau.

Encore une fois, précisons que les phénomènes énumérés ici sont, pour une échelle de longueur donnée, observés sur l'échelle de temps nécessaire à la perte des 90 premiers % de l'amplitude du propagateur de diffusion $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$.

Au delà de la simple énumération de phénomènes, un intérêt essentiel de la courbe $D(\vec{q})$ réside dans son caractère continu, qui permet au coefficient $D(\vec{q})$ de décrire sur un pied d'égalité toutes les échelles de longueur, sans regard de leur position vis à vis de la taille des pores. Cette continuité revêt une grande importance, car elle nous autorise à présenter la liste de mécanismes ci-dessus comme une liste *exhaustive*. Certes, certains d'entre eux étaient connus de plus ou moins longue date par différentes communautés scientifiques. L'interaction première avec l'interface (points I et II ci-dessus) avait déjà pu être formalisée dans la communauté 'physicienne' par Mitra et al. (1992, 1993), et "l'effet de creux", être identifié sous le nom de 'dead end pore effect' dans la communauté 'mécanicienne' par Deans (1963) et Coats et Smith (1964). Le principal apport de la courbe $D(\vec{q})$ est qu'elle permet ici dans quelques exemples de situer ces mécanismes avec précision dans les échelles de longueur, de mieux en connaître les limites, et d'établir -fait nouveau- un lien entre les deux en mettant l'accent sur ce qui nous semble être le troisième mécanisme à la base du changement d'échelle, à savoir la différenciation du rôle macroscopique des différentes zones du réseau poreux.

4.2 Le passage micro-macro pour l'autodiffusion

Telle que nous l'avons envisagée dans cette thèse, la diffusion englobe aussi bien le transport par diffusion que l'autodiffusion. C'est à cette deuxième facette que nous nous intéressons à présent. Nous quittons donc l'aspect transport du passage micro-macro pour nous interroger sur la manière dont les événements énumérés ci-dessus peuvent être ressentis par une sonde brownienne progressant dans les pores. Clairement, l'échelle d'espace moyenne sondée par mouvement brownien est fonction croissante de l'échelle de temps d'observation. C'est donc naturellement ici que nous abordons le changement d'échelle du point de vue d'une sonde individuelle dont nous suivons l'histoire à partir des temps courts jusqu'au temps longs.

La transposition au mouvement Brownien des phénomènes 'microscopiques' ne pose pas de difficulté majeure. On conçoit sans peine qu'au point I ci-dessus correspond un régime de temps courts, pendant lequel la sonde ne parcourt en moyenne que de faibles distances qui ne lui donnent que peu de chances de rencontrer l'interface. Le point II marque des temps plus longs à partir desquels les rencontres avec l'interface se font de plus en plus nombreuses et commencent à influencer substantiellement sur la trajectoire de la sonde.

Poursuivre cette interprétation demande en revanche de comprendre comment les points III et IV se traduisent dans le contexte de la marche aléatoire, et pousse donc à nous interroger sur la manière dont la différenciation des pores est ressentie par la sonde.

Continuons donc à suivre notre sonde, et intéressons nous à sa progression dans une direction x particulière. Une fois passée l'étape II, la sonde commence à avoir exploré suffisamment son espace proche pour se rendre compte qu'elle est confinée dans un pore. Revenons à l'exemple du réseau de carrés pleins et prenons la direction x parallèle aux côtés des carrés. Deux cas se présentent alors. Soit la sonde est enfermée dans un pore 'horizontal' : il lui est alors possible de progresser dans la direction x aussi 'vite' qu'en condition non-confinée. Soit elle est enfermée dans un pore 'vertical' : les

déplacements selon l'axe x sont alors momentanément interdits, et vis à vis de cette direction, la sonde reste sur place.

Il apparaît ainsi un découpage du réseau poreux tout à fait similaire au découpage en zones 'actives' et 'paresseuses' que nous avons pu faire dans le cadre du transport macroscopique. Les pores horizontaux, qui étaient les pores 'actifs', sont ceux qui permettent ici à la sonde de circuler dans la direction d'intérêt. Les pores verticaux, qui étaient les pores 'paresseux', sont ceux qui forcent la sonde à marquer une halte momentanée dans ses déplacements latéraux.

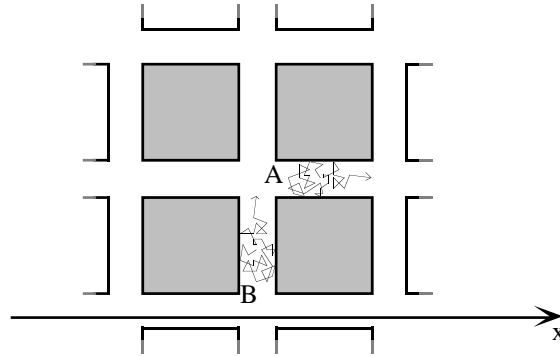


Figure IV-18 : Mouvement brownien dans le réseau 2D de carrés pleins. En A, l'orientation du pore est favorable à un déplacement dans la direction x . En B, les mouvements de la sonde dans cette direction sont au contraire bloqués.

Nous pensons donc que l'étape de différenciation des pores au moment du passage micro-macro, et la 'hiérarchie de rôle' qui en résulte vis à vis du transport macroscopique se transpose intégralement à l'autodiffusion : les pores identifiés comme 'actifs' dans le contexte du transport macroscopique ont une morphologie et une orientation qui facilitent ici les déplacements de la sonde brownienne dans la direction étudiée, et les pores identifiés tout à l'heure comme 'paresseux' apparaissent quant à eux comme des pores qui freinent ou stoppent cette progression -selon leur degré de 'paresse-', et qui agissent à la manière de pièges dont la sonde peut mettre un certain temps à s'extraire.

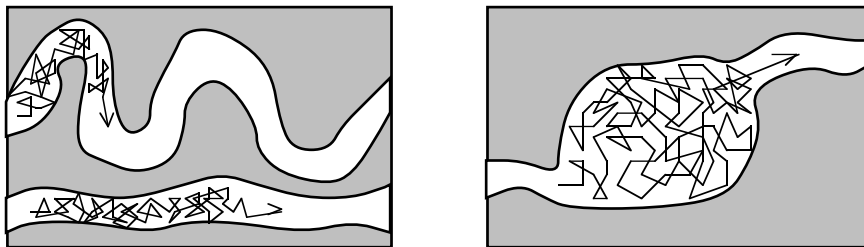


Figure IV-19 : Différents types de zones 'paresseuses' rencontrées dans les matériaux à une seule taille de pore, envisagées ici dans le contexte du mouvement Brownien. A gauche, la tortuosité du canal supérieur rend la progression de la sonde dans la direction horizontale moins efficace. A droite, l'élargissement local d'un conduit poreux agit comme un piège dont la sonde a du mal à trouver la sortie.

A des temps supérieurs, la sonde peut donc continuer à se déplacer dans le matériau en passant continuellement d'une zone active ou paresseuse à une zone voisine de propriétés différentes. Un nouveau type de marche aléatoire 'macroscopique' apparaît ainsi à l'échelle du VER où la sonde 'saute' d'une zone à une autre, et où à chaque étape, chaque zone au mieux lui offre la possibilité d'avancer dans la direction étudiée, et au pire l'oblige à rester sur place pendant une certaine période de temps.

Il est clair qu'un certain temps est alors nécessaire pour que la sonde puisse explorer un nombre suffisant grand de zones pour acquérir une 'cinétique moyenne de déplacement'. Au delà de ce temps, du fait de l'homogénéité du système -homogénéité que nous n'avons jamais cessé de supposer-, nous pouvons raisonnablement penser que la sonde retrouvera une statistique de déplacement gaussienne : ceci correspondrait, dans le cadre du transport par diffusion- à la convergence finale du comportement du matériau vers la loi de Fick macroscopique. En deçà de ce temps, ce moyennage n'aura pas lieu entièrement, et risque de donner momentanément naissance à une autodiffusion fortement non gaussienne qui pourrait être rapprochée de certains cas particuliers de régimes de Knüdsen présentés en Annexe I-B.

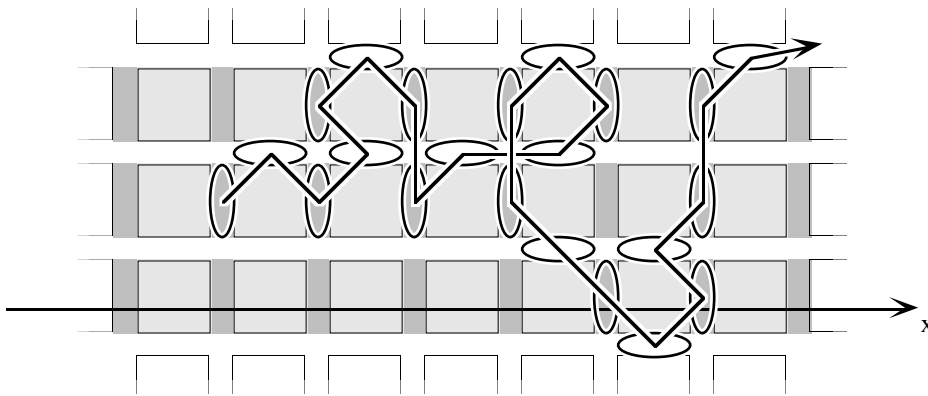


Figure IV-20 : Marche aléatoire 'macroscopique' dans la direction x d'une sonde brownienne entre pores horizontaux 'actifs' et pores verticaux 'paresseux' (hachurés) dans le réseau 2D de carrés pleins.

Cette marche aléatoire macroscopique non-gaussienne fait la jonction entre l'étape de différenciation macroscopique des pores et la limite gaussienne. L'effet de creux faisait quant à lui, dans le contexte du transport, la jonction entre cette même étape de différenciation et la limite Fickienne macroscopique. Par ailleurs, il nous paraît clair que plus le temps caractéristique de rétention de la sonde dans une zone de porosité donnée sera long, plus il faudra de temps à la sonde pour effectuer le moyennage macroscopique des diverses propriétés de la porosité et atteindre la limite gaussienne de sa marche aléatoire. Or, nous avons vu également, dans le système de sphères creuses tout comme dans le modèle à zones parallèles, que plus les cinétiques d'échange de matière entre zones étaient lentes, plus l'effet de creux était fort et se propageait loin dans les échelles de longueur. De nombreuses analogies existent donc entre l'effet de creux d'une part, et la période non-gaussienne de la marche aléatoire macroscopique d'autre part, qui nous poussent à conclure que ces phénomènes doivent être les analogues l'un de l'autre.

L'analogie semble donc pouvoir être totale entre le passage micro-macro pour le transport par diffusion tel qu'il nous apparaît en analysant la courbe $D(\bar{q})$, et le passage micro-macro pour le mouvement brownien.

4.3 Notion de hiérarchie de rôle

Les deux descriptions qui viennent d'être données du changement d'échelle (descriptions où nous interprétons, rappelons le, l'effet de creux dans la cadre d'une approche "Coats et Smith") concourent chacune à souligner l'importance de l'étape de différenciation macroscopique des pores vis à vis du transport dans une direction donnée. Très souvent, lors de l'étude approfondie d'un matériau, le réflexe est de chercher à différencier les pores sur des critères géométriques, en fonction de leur taille, de leur forme, ou de l'aspect local du réseau poreux. Il apparaît ici que vis à vis de la diffusion, une telle classification des pores n'est pas nécessairement la plus judicieuse, et qu'en toute rigueur seule l'identification du rôle de chaque pore vis à vis du transport macroscopique est réellement pertinente.

Certes, dans le cas d'un matériau réel, il est probable que des pores d'allures géométriques différentes exhiberont des rôles macroscopiques différents. Néanmoins, il serait inexact de voir là une corrélation systématique entre géométrie et transport. En premier lieu, du fait qu'au moins la taille des pores n'est pas une donnée primordiale pour la diffusion macroscopique en régime moléculaire -rappelons, par exemple, que la tortuosité est insensible à toute opération d'homothétie sur le matériau-, rien n'interdit dans un même système de trouver deux pores d'aspect très différents possédant le même rôle à l'échelle macroscopique. D'autre part, notre travail donne réciproquement quelques exemples de matériaux -empilements de sphères, réseau 2D de carrés- où s'expriment, même discrètement, différents rôles, alors même que l'examen géométrique du réseau poreux ne révélerait qu'un seul type de pore.

4.4 Une cartographie du propagateur de diffusion

Le propagateur de diffusion a fait l'objet d'une étude approfondie en fin de chapitre III, qui nous a permis de mieux appréhender son comportement temporel. L'interprétation que nous savons faire maintenant du coefficient de diffusion $D(\vec{q})$ nous donne en outre une meilleure compréhension de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ dans la gamme de valeurs $1 \geq \mathcal{G}(\vec{q}, t) \geq 0.1$ qui définit les temps intermédiaires. Nous tentons ici de dresser, sur la base de nos résultats et des principaux résultats de la littérature, une sorte de 'carte' type du comportement du propagateur pour un matériau poreux désordonné 'simple' à une seule taille de pores tel qu'un empilement de sphères (Figure IV-21).

Les études 'passées' du propagateur de diffusion se sont surtout attachées :

- à l'étude du coefficient de diffusion dépendant du temps, qui ne considère que le comportement de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ dans la zone où \vec{q} est proche de 0 et $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ proche de 1.

- à l'étude du comportement asymptotique de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ aux grands \vec{q} et à temps fixé, qui conduit à tous temps au régime de Porod, régime dont nous avons matérialisé ci-dessus les limites " l_D " et " R " (voir chapitre III).

- à la mise en évidence aux temps longs d'effets de diffraction pour les faibles valeurs de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$.

- à l'étude de la probabilité de retour à l'origine qui, à temps fixé, fait intervenir simultanément toutes les valeurs de \vec{q} , et qui n'apporte donc pas d'information localisée susceptible de contribuer à cette carte. Nous reviendrons néanmoins dessus par la suite.

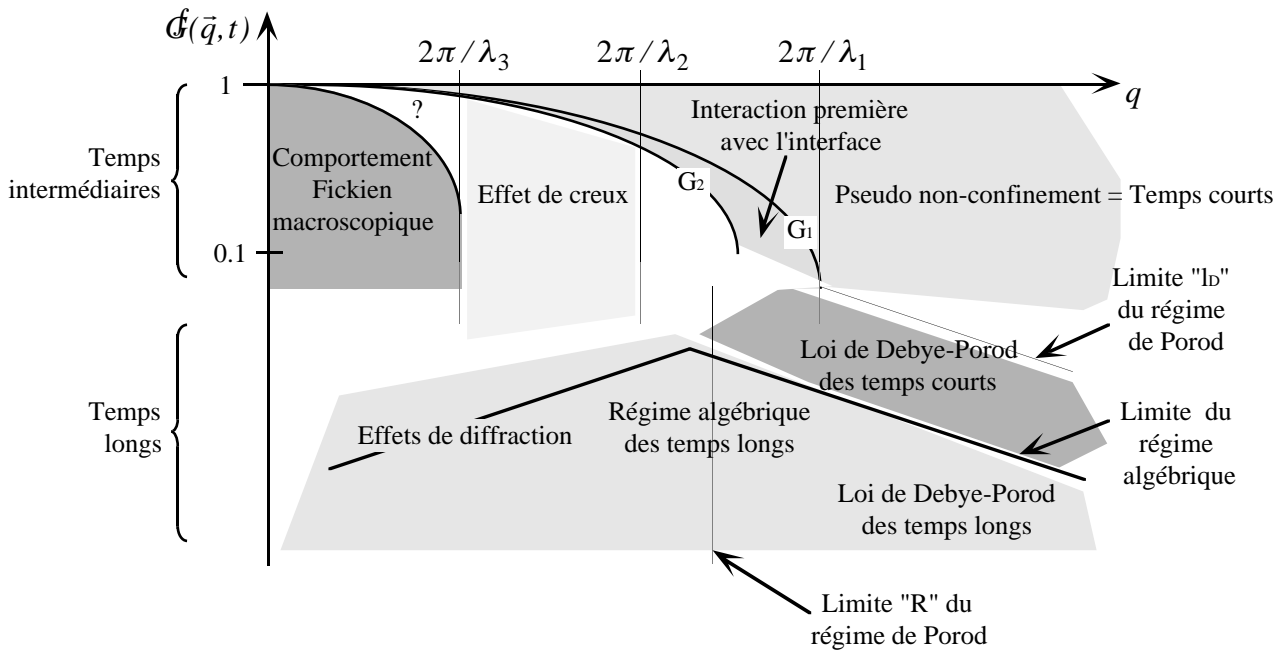


Figure IV-21 : Cartographie du propagateur de diffusion dans le plan (q, G) dans un matériau poreux 'simple' désordonné homogène. La position précise des limites de chaque zone doit être discutée au cas par cas pour chaque matériau.

Notre travail permet ici de compléter toute la partie supérieure de la carte à droite de $2\pi/\lambda_3$, ainsi que d'introduire la limite du régime temporel algébrique en bas de figure. Ces zones 'interprétables' apparaissent en grisé. Nous n'avons bien entendu pas la prétention d'établir ici un plan exhaustif. Il reste en particulier dans le dessin ci-dessus, séparant les temps intermédiaires et les temps longs, du côté gauche, des zones encore blanches que nous ne nous sentons pas encore capable de commenter.

Nous présentons et discutons à présent point par point les différentes zones grisées que nous avons fait apparaître.

• **Zone de pseudo non-confinement et interaction première avec l'interface**

Nous avons pu faire en ce début de chapitre une analogie très satisfaisante entre la partie micro de la zone de transition de $D(\vec{q})$ et le comportement aux temps courts du coefficient de diffusion dépendant du temps $D(t)$. Le fait que ce rapprochement soit possible pousse à croire qu'aux temps courts (courts au sens des développements limités en $t = 0$ de $D(t)$), le développement suivant de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ aux petits \vec{q} :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) \approx e^{-D(t)q^2 t} \tag{IV-31}$$

est en fait valable aux vecteurs \vec{q} supérieurs, du moins tant que la valeur de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ ainsi obtenue est suffisamment grande pour rester dans la zone d'étude dont $D(\vec{q})$ est extrait -i.e. typiquement $\mathcal{G}(\vec{q}, t) \geq 0.1$ -.

C'est pour cela que nous pensons légitime, en notant t_1 le temps jusqu'au quel l'approximation $D(t) \approx D_0$ est valable, et t_2 le temps jusqu'au quel les développements de $D(t)$ aux temps courts s'appliquent, de délimiter :

- une zone de régime pseudo-non confiné au dessus de la courbe $\bar{q} \mapsto e^{-D_0 q^2 t_1}$ (notée G_1 dans la figure ci-dessus) dans laquelle :

$$\mathcal{G}(\bar{q}, t) \approx e^{-D_0 q^2 t} \quad (\text{IV-32})$$

Le positionnement de cette zone est tout à fait compatible avec -sinon justifié par- le régime non-confiné des temps courts à \bar{q} fixé dont nous avons démontré l'existence pour tout \bar{q} et dans tout matériau. C'est dans cette zone que nous travaillons lorsque par exemple, nous mesurons le propagateur de diffusion de l'eau libre dans un tube à essais.

- une zone de 'première interaction avec l'interface' entre cette courbe et la courbe $\bar{q} \mapsto e^{-D(t_2) q^2 t_2}$ (notée G_2 dans la figure ci-dessus) dans laquelle on a qualitativement :

$$\mathcal{G}(\bar{q}, t) \approx e^{-D(t) q^2 t} \quad (\text{IV-33})$$

Ce terme de "qualitatif" doit ici être compris au sens suivant : nous n'avons procédé à aucun travail spécifique nous permettant de pleinement valider cette expression du propagateur. Nous avons néanmoins toutes raisons de croire qu'il existe pour celui-ci dans cette zone un développement en t valable pour tout q , qui ne fasse intervenir que les caractéristiques essentielles de l'interface pore-solide (surface spécifique et éventuellement courbure d'interface), à l'exclusion de toute autre propriété du matériau poreux.

Dans l'état actuel de nos résultats, nous ne pouvons justifier l'existence de ces deux zones que jusqu'à la limite $\mathcal{G}(\bar{q}, t) \geq 0.1$ au dessus de laquelle $D(\bar{q})$ est calculé.

Une conséquence importante du positionnement de ces zones est que pour tous les vecteurs d'onde inférieurs à $2\pi/\lambda_1$, le régime non-confiné des temps courts à \bar{q} fixé a exactement la même durée. Seuls les vecteurs d'onde supérieurs à $2\pi/\lambda_1$ peuvent voir ce régime écourté du fait que pour ceux-ci, le propagateur passe très vite en dessous de 0.1 pour tomber dans le régime de Porod (d'autant plus vite que \bar{q} est grand).

• Effet de creux

Les données qui créent l'effet de creux de $D(\bar{q})$ sont situées entre les vecteurs d'onde $2\pi/\lambda_3$ et $2\pi/\lambda_2$. Un résultat de notre travail est de montrer que cette zone est susceptible d'exister chez tout matériau poreux désordonné, avec en particulier la possibilité d'avoir un effet 'Coats et Smith mou'. Encore une fois, précisons que λ_2 et λ_3 sont des échelles de longueur qui apparaissent par le biais d'effets dynamiques de diffusion dans le matériau, et qu'elle ne peuvent pas se lire directement sur une image de la microstructure de ce dernier. Si dans nos exemples, λ_2 est toujours resté proche de la taille des pores, nous avons vu en revanche que λ_3 pouvait parfois prendre des valeurs très supérieures à la taille du VER, et donc que la zone d'effet de creux est toujours susceptible de s'approcher arbitrairement près de l'axe vertical à gauche de la carte.

Contrairement aux zones précédentes de non-confinement et d'interaction avec l'interface, nous restons prudents vis à vis de possibles 'ramifications' entre la zone d'effet de creux et le coin supérieur gauche de la carte. En effet, nous avons démontré en annexe I-B que le coefficient de diffusion $D(t)$, qui caractérise le comportement du propagateur au voisinage de l'origine, est une fonction purement décroissante du temps. Il ne possède donc pas d'équivalent "évident" à l'effet de creux. Nous pensons ainsi que la zone d'effet de creux n'a peut-être pas exactement le même contenu physique que la zone légèrement à gauche que nous avons marquée d'un point d'interrogation.

• Zone Fickienne macroscopique

C'est la zone la plus à gauche dans la partie supérieure du graphe. Elle correspond aux échelles d'espace, supérieures à λ_3 , pour lesquelles le coefficient $D(\vec{q})$ s'identifie au coefficient de diffusion macroscopique D_0 / τ . En toute logique, le propagateur y retrouve la forme gaussienne macroscopique :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) \approx e^{-D_0 q^2 t / \tau} \quad (\text{IV-34})$$

Cette forme est pleinement compatible avec la valeur aux temps longs de $D(t)$, ainsi qu'avec l'expression aux temps longs du propagateur approché de Mitra et al. (1992).

• Régime algébrique des temps longs

Ce régime, dont nous avons démontré l'existence pour tout vecteur \vec{q} , occupe toute la partie basse de la carte. Nous pensons néanmoins qu'il n'a pas de raison de recouvrir entièrement les zones où se manifestent la loi de Porod et les effets de diffraction.

En premier lieu, le régime algébrique demande au minimum que $D(t)$ ait convergé vers D_0 / τ . En revanche, la loi de Debye-Porod apparaît aux grands vecteurs d'ondes dès les temps les plus courts (Sen et al., 1995). Il existe donc nécessairement une zone à droite de la carte où les pentes en q^{-4} peuvent être observées sans pour autant que le propagateur n'y ait une dépendance temporelle en $t^{-d/2}$.

Ensuite, nos calculs du chapitre III montrent uniquement que dans le régime algébrique, les préfacteurs des lois de puissance sont proportionnels à la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation à deux points du réseau poreux. En revanche, ils ne confirment ni n'infirment la présence d'effets de diffraction préalablement à l'entrée dans ce régime. La prudence exige donc de placer la limite algébrique en dessous de la limite d'apparition des effets de diffraction.

Nous avons tracé cette limite sous forme d'une ligne présentant un maximum au voisinage de la taille des pores. Nous justifions ce maximum sur la base des considérations suivantes. Nous avons vu au chapitre III qu'aux temps longs, le propagateur de diffusion s'écrivait, dans le cas tridimensionnel :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) \approx \underbrace{e^{-D_0 q^2 t / \tau}}_{\text{exponentiel}} + \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^3 \phi^2} \left(\frac{\tau\pi}{D_0} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{F}(\vec{q}) t^{-\frac{3}{2}}}_{\text{algébrique}} \quad (\text{IV-35})$$

et que l'apparition du régime algébrique résultait d'une compétition entre les deux termes de cette expression.

Aux grands vecteurs d'onde, le facteur de structure $\mathcal{F}(\vec{q})$ évolue en q^{-4} . Nous avons alors vérifié que le 'point d'équivalence' entre les deux termes exponentiel et algébrique apparaissait pour des valeurs de chacun de ces termes de plus en plus basses, et donc, pour des valeurs de propagateur de plus en plus basses elles aussi : dans la moitié droite de la carte, la limite supérieure du régime algébrique est donc décroissante en \vec{q} .

Aux petits vecteurs d'onde, $\mathcal{F}(\vec{q})$ garde généralement un ordre de grandeur constant (Levitz, 2001). Nous avons alors vérifié au contraire que la valeur du propagateur au point d'équivalence, et donc, la limite supérieure du régime algébrique était une fonction croissante de \vec{q} .

Il existe donc entre les échelles micro et macro un maximum pour cette limite supérieure. La bonne échelle de longueur où le situer nous semble devoir être donnée très grossièrement par la taille des pores. Une localisation plus précise mériterait en revanche d'être discutée au cas par cas en fonction du système étudié.

• Réinterprétation d'expériences par la cartographie du propagateur

La meilleure connaissance que nous avons à présent du propagateur donne matière à rediscuter de résultats de RMN de cette thèse, ainsi que d'autres résultats de la littérature.

En premier lieu, lors de la mesure expérimentale du coefficient de diffusion $D(t)$ dans les billes de verre, nous avons remarqué chez celui-ci une légère remontée aux temps longs en totale contradiction avec le résultat de pure décroissance démontré en annexe I-B. Le fait est qu'expérimentalement, $D(t)$ n'a pas été obtenu comme la dérivée seconde de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ en $\vec{q} = 0$, mais par un ajustement de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ par la gaussienne $e^{-D(t)q^2 t}$ sur une gamme étendue de valeurs de q . La présence du minimum pourrait s'expliquer par le fait que nous sommes allés chercher pour cet ajustement des données situées dans la zone d'effet de creux. Or dans cette zone, le propagateur 'relaxe' avec une cinétique inférieure à celle imposée par le coefficient de diffusion macroscopique D_0 / τ . Le coefficient $D(t)$ mesuré aura donc été biaisé à la baisse.

Notre carte nous permet également de mieux comprendre les résultats de Tanner (1978). Dans un travail exploratoire, Tanner a testé, pour un système modèle unidimensionnel de compartiments séparés par des barrières perméables, différentes manières de définir des coefficients de diffusion à partir de données issues de différentes zones de notre carte. Il avait observé pour des vecteurs d'onde qui approchaient la taille des compartiments, qu'il obtenait autant de coefficients de diffusion qu'il y avait de manière d'en calculer, mais n'avait pas su à l'époque en comprendre la raison. Il avait ainsi préconisé de ne travailler dans un premier temps qu'à partir du coefficient que nous avons noté $D(t)$, et qui présente le mérite d'être directement interprétable en terme de déplacement quadratique moyen des particules.

Le système de Tanner possédait une structure microscopique susceptible de donner à son propagateur toutes les caractéristiques que nous décrivons dans notre carte. Nous pensons aussi qu'il a certainement dû dans son travail sonder la zone d'effet de creux et des zones encore plus à droite. Ce que Tanner a observé n'était donc pas un 'chaos', mais l'expression de toute la richesse de comportement du propagateur dans ces zones.

Enfin, dans leur article relatif à l'étude de la probabilité de retour à l'origine, Schwartz et al. (1997) ont montré que celle-ci, une fois renormalisée par la probabilité de retour en conditions non-confinées -elle est alors notée $P_s(t)$ -, présentait systématiquement un maximum dans son évolution. Ils écrivent :

"At intermediate times, however, there is a bounce back effect when the particles first reflect off the walls. This bounce back effect serves to enhance the return to origin probability and is responsible for the maximum [...]. The location of this maximum [...] is analogous to the location of the quasidiffraction peaks seen in the $M(k,t)$ [c'est à dire pour nous $\mathcal{G}(\vec{q},t)$] curves, which also appears at intermediate times."

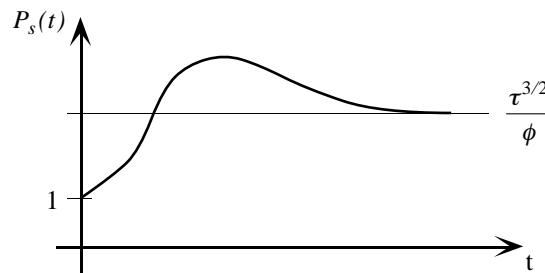


Figure IV-22 : Comportement type de la probabilité de retour à l'origine renormalisée observé par Schwartz et al. (1997)

A la lumière de notre travail, nous pensons pouvoir nuancer cette interprétation.

Revenons tout d'abord au travail de ces auteurs. Dans leur article, ils établissent au plan théorique que la réflexion première sur l'interface est la cause d'une croissance de $P_s(t)$ aux temps courts -eut égard à son développement limité (voir chapitre I) qui ne fait intervenir que la surface spécifique du matériau-. Néanmoins, cette croissance ne prouve pas la présence du maximum, et pour ce faire, les auteurs doivent en fait démontrer ailleurs dans leur article le caractère décroissant de $P_s(t)$ aux temps longs, qui lui s'appuie sur le fait que la bande fondamentale quitte la parabole de Fick par en dessous.

Considérons maintenant l'expression de $P_s(t)$ en fonction de $\mathcal{G}(\vec{q},t)$:

$$P_s(t) = \frac{(4\pi D_0 t)^{\frac{3}{2}}}{(2\pi)^3} \int_{\vec{q}} \mathcal{G}(\vec{q},t) d^3 q \quad (\text{IV-36})$$

Le maximum tient nécessairement à ce qu'à un moment donné, le contenu de l'intégrale diminue moins vite que la cinétique dictée par le coefficient de diffusion macroscopique D_0/τ . Le passage de la courbe $q \mapsto \mathcal{G}(\vec{q}, t)$ dans la zone "d'effet de creux", zone pour laquelle $D(\vec{q}) < D_0/\tau$, pourrait apparaître ici comme un responsable tout désigné*.

Une nouvelle interprétation pourrait donc être proposée, à savoir que le maximum de $P_s(t)$ ne serait pas le reflet de l'interaction première des molécules browniennes avec l'interface, mais celui de l'effet de creux, (i.e. la différenciation des pores), qui n'intervient que plus loin lors de la marche aléatoire des molécules. Dans un tel cas, du fait que le maximum de $P_s(t)$ serait dû à l'effet de creux -c'est à dire à un effet dynamique de diffusion-, il deviendrait moins évident de pouvoir le relier directement au pic de diffraction aux temps longs -qui est quant à lui, rappelons le, une caractéristique purement géométrique du réseau poreux-.

• Vers une meilleure conduite des expériences de RMN

Les exemples ci-dessus illustrent combien la connaissance de la carte du propagateur peut être cruciale pour une bonne exploitation des données relatives au propagateur de diffusion. Certaines zones ont en effet un comportement si caricatural qu'il est possible d'y faire localement des modèles simples (par exemple gaussiens, ou de type "Coats et Smith") du propagateur pour en tirer des informations essentielles sur le milieu poreux (tortuosité, surface spécifique, courbure d'interface, constante d'échange entre zones). Néanmoins, l'exemple de l'apparition d'un creux artefact lors de la mesure expérimentale du coefficient de diffusion $D(t)$ montre que la méconnaissance a priori des limites de ces modèles, et surtout, l'application de ces modèles en dehors de leurs limites peut conduire à des erreurs d'interprétation.

Or, les gardes fous sont peu nombreux. Face à un matériau inconnu, les méthodes classiques d'analyse du propagateur ne permettent de reconnaître clairement que l'apparition du régime de Porod et des effets de diffraction aux temps longs. Elles ne permettent pas en revanche de savoir si un comportement gaussien qui apparaîtrait au voisinage de l'origine est le vrai comportement limite de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ en $\vec{q} = 0$, ou un comportement gaussien 'artefact' qui apparaîtrait dans une zone plus à droite, à des échelles de longueur qui ne rentrent pas dans la limite macroscopique du matériau. Elles ne permettent pas non plus de connaître précisément la limite basse des régimes temporels pseudoexponentiels.

Nous pensons que le coefficient de diffusion $D(\vec{q})$ développé dans cette thèse, ainsi qu'une observation du comportement du propagateur à \vec{q} fixé dans le domaine temporel, permettrait de savoir, préliminairement à toute interprétation approfondie d'un jeu de données, situer d'une part les vecteurs d'onde utilisés dans une expérience par rapport aux échelles de longueur importantes du matériau, et d'autre part, de situer, ne serait-ce qu'approximativement, la limite entre le régime pseudoexponentiel des temps intermédiaires et le régime algébrique des temps longs, de sorte à localiser les données sur la carte du propagateur, et déterminer ainsi a priori quelles analyses et interprétations sont autorisées.

*Un autre argument pourrait également être avancé, qui s'appuie simultanément sur la démonstration du §3.3.4 et sur la confrontation faite en Annexe IV entre la courbe $D(\vec{q})$ et les figures de dispersion des réseaux de sphères creuses. Il semble en effet dans ces développements que le fait que la bande fondamentale quitte la parabole macroscopique de Fick par en dessous puisse s'interpréter comme une manifestation directe de l'effet de creux. Ce serait ainsi finalement l'effet de creux lui-même qui aurait servi d'argument aux auteurs dans leur article pour prouver l'existence de leur maximum.

CHAPITRE V

Effet de creux géométrique : prospection expérimentale

1. Position du problème

Le travail théorique effectué autour de l'effet de creux a montré qu'il était possible à certains matériaux d'exhiber un comportement non-Fickien à des échelles de longueur bien supérieures à la taille de leur VER, et ce pour des raisons uniquement inhérentes à leur microgéométrie. Nous disposons en outre dorénavant de certaines clefs 'théoriques' vis à vis de la compréhension microscopique de ce phénomène. Une suite logique nous semble être maintenant de chercher à en faire une observation systématique au plan expérimental. Dans l'optique du développement d'outils de caractérisation des systèmes poreux, nous pensons qu'à terme, l'étude de ces effets non-Fickiens dans les expériences de diffusion devrait permettre d'accéder à une information plus fine que la simple tortuosité.

La première étape dans cette entreprise passe par la mise au point d'expériences qui sollicitent le transport par diffusion de manière dynamique, et de les tester sur des matériaux modèles bien caractérisés. Reste alors à concevoir et les systèmes modèles, et les méthodes expérimentales.

La résonance magnétique nucléaire s'est montrée être une méthode de choix pour sonder la dynamique de la diffusion dans des empilements de billes de verre. Une limite de cette technique est cependant qu'elle ne fonctionne que sur des systèmes *ad hoc*, en particulier à cause des phénomènes de relaxation inhomogène et d'inhomogénéité de champ. De plus, elle ne travaille que dans une gamme d'échelles de longueur restreinte, qui typiquement ne dépasse pas le *mm* quand un liquide est utilisé comme sonde. Dans l'optique d'une étude systématique de l'effet de creux, cette technique nous limiterait donc d'emblée à des systèmes dont le VER est inférieur à cette taille. Bon nombre de matériaux hétérogènes courants seraient ainsi éliminés.

Les expériences récemment rapportées par Mair et al. (1998, 2001) en diffusion gazeuse avec la sonde ^{129}Xe semblent certes promettre de pouvoir repousser à moyen terme cette limite au *cm*. Néanmoins, elles n'en sont qu'à un stade prospectif, et l'utilisation de gaz ne résoudra en rien les problèmes de relaxation inhomogène dans le milieu étudié. En outre, du fait de la rapidité de la diffusion gazeuse par rapport à la diffusion liquide, on risque même d'amplifier les artefacts d'inhomogénéités de champ.

Sans rien renier des potentialités de la RMN dans le cadre d'études fondamentales, nous pensons donc -au moins pour le gradient de champ pulsé- que cette technique ne serait pas apte à être généralisée ultérieurement à tous types de matériaux.

Les techniques de transport de traceurs, plus rustiques, semblent au contraire ne devoir souffrir d'aucune limitation du côté des échelles macroscopiques -hors considérations de temps d'expérience-, en même temps qu'elles sont déjà appliquées à un grand nombre de systèmes. Elles nous paraissent donc les plus intéressantes à long terme.

Nous livrons dans ce dernier chapitre les premiers résultats d'une étude prospective destinée à mettre en oeuvre une technique de diffusion de traceur dans l'optique de la détection de l'effet de creux dans un matériau modèle.

Nous avons pour cela créé de toutes pièces un système granulaire susceptible d'exhiber un comportement macroscopique non-Fickien par le seul fait de la géométrie de ses grains. Nous avons cherché à adapter à ce matériau l'approche expérimentale de Lever et al. (1985), dont l'esprit, exposé au chapitre I, sera rappelé le moment venu. Suivant la voie ouverte par ces auteurs, notre choix a été de travailler en solution

aqueuse avec un traceur ionique détecté par voie électrochimique. Nous nous sommes particulièrement attachés à réaliser un dispositif capable d'accueillir un système granulaire, tout en essayant par ailleurs d'optimiser la sensibilité de la méthode.

Dans les pages qui suivent, nous donnons dans un premier temps quelques informations sur le traceur utilisé, sa mise en oeuvre et sa détection. S'en suit une présentation des échantillons poreux développés pour cette étude. Nous discutons alors des choix techniques que nous avons faits pour la conception du dispositif expérimental. Nous terminons enfin sur les premiers résultats obtenus.

2. Mise en oeuvre et détection du traceur

L'utilisation de traceurs ioniques dans une expérience de diffusion demande de s'intéresser de près aux modes de transport et à la chimie de ces espèces. L'aspect "électrochimique" de l'expérience est consigné en détail en Annexe V. Nous ne donnons ici que les quelques informations essentielles pour la suite de ce chapitre.

2.1 Composition des solutions

Nous travaillerons dans nos expériences avec des milieux poreux saturés en eau. Nous prenons comme traceur l'ion iodure I^- . Celui-ci est actuellement un des ions qui peut être détecté en solution aqueuse avec le plus de sensibilité au moyen d'électrodes sélectives commerciales.

Du fait des charges électriques portées par les ions, le transport par diffusion dans les solutions électrolytiques obéit à des lois particulières. Afin de faire en sorte que les I^- puissent diffuser selon une loi de Fick linéaire, nous créons dans nos solution un 'fond ionique' concentré avec du nitrate de potassium KNO_3 dissout à raison de 2 moles par litre d'eau (cf. Annexe V). Les iodures sont ceux du iodure de potassium KI , et seront mis en oeuvre à diverses concentrations typiquement comprises entre 10^{-7} et 10^{-1} moles par litre de solution.

La composition typique de nos solutions sera donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} [K^+] \approx [NO_3^-] \approx 2 \text{ molal} \\ [I^-] < 0.1 \text{ M} \end{array} \right.$$

Nous n'avons eu besoin dans nos expériences d'aucun additif particulier pour assurer la stabilité de ces solutions (cf. Annexe V).

2.2 Détection par électrode spécifique

Nous utilisons pour mesurer les concentrations des iodures en solution une électrode spécifique. Celle-ci se présente concrètement sous la forme d'un barreau cylindrique. La détection ne se fait que sur la seule face inférieure. Plongée en solution aqueuse, elle délivre une tension, fonction de la concentration locale en I^- , selon la loi de Nernst :

$$\Delta V = Cste + \frac{k_B T}{e} \ln([I^-]) \quad (V-1)$$

Cette électrode est caractérisée en Annexe V, où les aspects de gamme de sensibilité, de reproductibilité de mesures, et de cinétique de réponse sont envisagés.

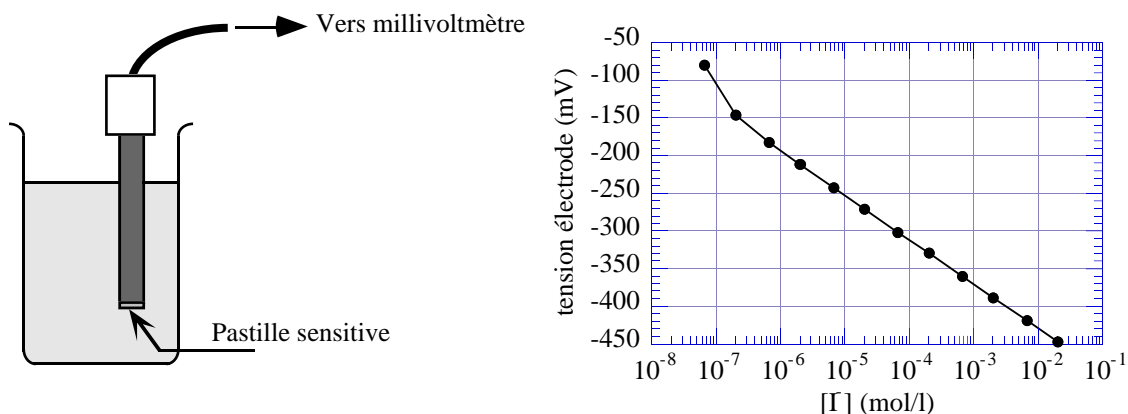


Figure V-1 : A gauche : Mise en oeuvre de l'électrode dans une solution contenue en Becher. A droite : exemple de courbe de calibration. A très basse concentration, l'électrode se révèle sur-Nernstienne.

Dans la gamme $10^{-5} M \leq [I^-] \leq 10^{-2} M$, notre électrode spécifique a montré une précision et une reproductibilité de mesure ($\pm 3\%$ relatifs en concentration) ainsi qu'une vitesse de réponse (20s) tout à fait adaptées à des études dynamiques quantitatives où les temps caractéristiques mis en jeu sont supérieurs à la minute.

Une particularité -importante- de cette électrode est qu'elle renferme une solution de remplissage qui a besoin, pour la qualité des mesures, de s'écouler en permanence au niveau de sa base. Ce flux, quoique très faible (nous l'avons mesuré à moins de 1cc par jour), pourra éventuellement être un élément perturbateur de nos expériences.

3. Échantillons

3.1 Les berlingots en inox : principe et procédé de fabrication

Les milieux poreux sur lesquels nous avons travaillé sont des empilements granulaires à grains creux. Ceux-ci ont été réalisés à partir d'aiguilles de seringue en acier inoxydable (Neolus, 21Gx2", 0.8x50mm, ref NN-2150R, de marque Terumo) coupées en morceaux. L'acier de ces aiguilles est un acier '304L' de qualité chirurgicale, un des inox qui résiste le mieux à la corrosion.

Les aiguilles ont été découpées tous les 2.25 mm à l'aide de pinces de qualités différentes. Lors de la découpe, les pinces ont plus tendance à écraser le métal qu'à ne le couper vraiment (Figure V-2). Les berlingots obtenus sont ainsi pratiquement refermés à chaque extrémité. L'élasticité du métal fait cependant que de minces fentes subsistent de part et d'autre, et assurent un étroit passage entre l'intérieur et l'extérieur des grains.

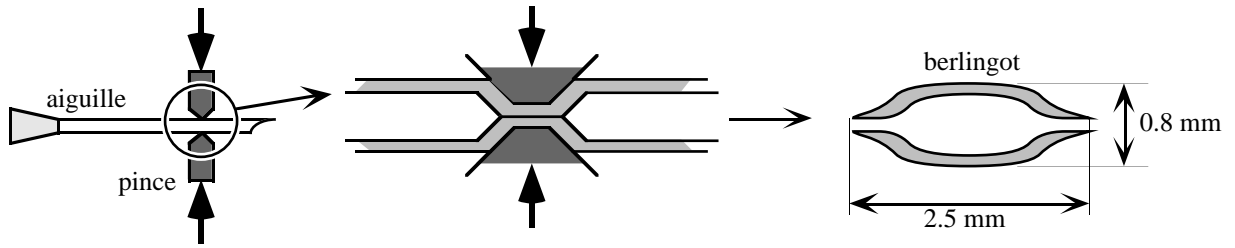


Figure V-2 : *Élaboration des berlingots en acier 304L. A gauche et au milieu : les aiguilles de seringues sont écrasées tous les 2.25 mm avec une pince à bords émoussés. A droite : schéma de principe des berlingots obtenus.*

En empilant les berlingots, nous espérons créer un milieu à double porosité proche du modèle de Coats et Smith, où la porosité intra-grain jouera le rôle de la porosité 'paresseuse' vis à vis du transport par diffusion.

Trois 'lots' d'environ 4000 berlingots (~20 g) ont été réalisés avec 3 pinces différentes :

- 2 pinces sans référence achetées à bas prix dans un magasin de bricolage, notées ci-après pinces I et II
- 1 pince de marque Facom, ref. 193-16, notée ci-après pince III

3.2 Caractérisation et mise en oeuvre

3.2.1 Homogénéité des lots de berlingots

Nous avons en premier lieu caractérisé au cours du découpage l'ouverture en extrémité des berlingots, de sorte à détecter une éventuelle 'dérive' de la qualité de coupe des pinces. Nous avons pour cela imaginé le montage suivant :

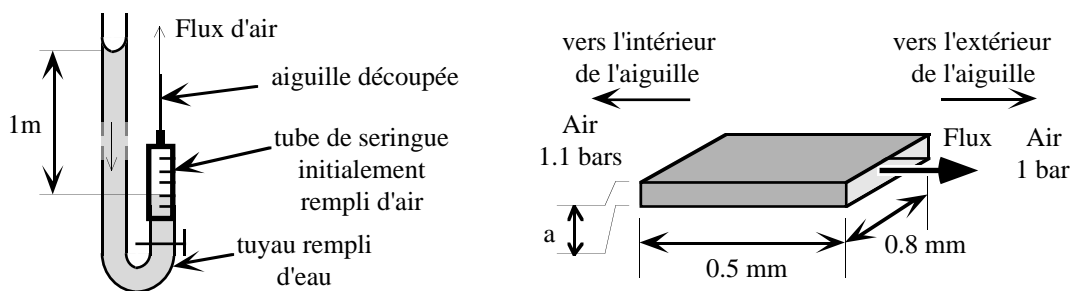
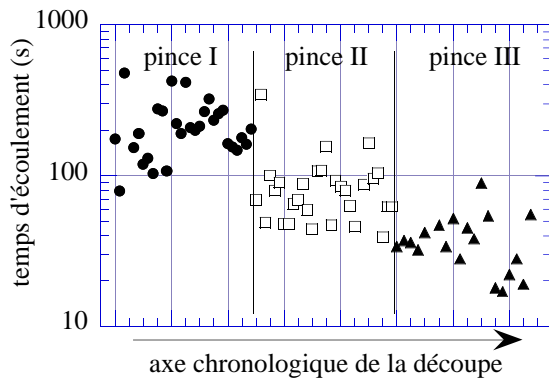


Figure V-3 : *Mesure de débit d'air à travers une aiguille de seringue coupée. A gauche : dispositif expérimental. A droite : modèle de fente utilisé pour l'analyse des données. Les cotes indiquées n'ont pas été mesurées, mais nous semblaient être 'raisonnables' pour interpréter qualitativement l'expérience.*

C'est l'ouverture à l'extrémité d'une aiguille en cours de découpe qui est caractérisée. Un système de colonne d'eau met de l'air sous légère pression (0.1 bar) dans un tube de seringue gradué sur lequel l'aiguille est adaptée. En suivant la vitesse de remontée de l'eau dans le tube, nous mesurons le flux d'air qui traverse l'extrémité

découpée de l'aiguille. Lorsque l'aiguille n'est pas découpée, une fraction de seconde suffit à noyer le tube. Les cinétiques que nous rapportons ci-après, bien plus lentes, indiquent donc que dans nos expériences, c'est au niveau de l'extrémité écrasée de l'aiguille qu'ont lieu l'essentiel des pertes de charge. Les flux mesurés ont ainsi été utilisés pour estimer l'écartement de la fente en bout de tube dans le cadre d'un modèle d'écoulement visqueux laminaire (voir schéma ci-dessus), où l'ouverture laissée par la pince lors de la découpe est modélisée comme une conduite aplatie de section rectangulaire.

Il apparaît dans le graphe qui suit une corrélation claire entre les propriétés des berlingots et la nature de la pince avec laquelle ils ont été découpés. Malgré l'aspect très dispersé des cinétiques mesurées, leur transcription en terme d'écartement a d'ouverture fournit au contraire des résultats très stables. Ceci vient sans doute du fait que dans notre modèle de fente, le flux d'air est proportionnel à la puissance troisième de a , et donc, que la moindre fluctuation de cet écartement est fortement ressentie vis à vis de l'écoulement d'air.



Pince	I	II	III
temps d'écoulement (écart type)	220 s (±100)	88 s (±58)	36 s (±12)
écartement a (μm) (écart type)	8,4 μm (±1.2)	11.5 μm (±1.6)	15 μm (±1.5)

Figure V-4 : A gauche : temps nécessaire à l'écoulement de 8cc d'air à travers le bout de l'aiguille. Entre 20 et 30 aiguilles par type de pince ont été prélevées au cours de la découpe. L'axe des abscisses indique uniquement l'ordre dans lequel ces aiguilles échantillonnées ont été prélevées. A droite : interprétation des expériences en terme d'écartement d'ouverture laissée par la pince.

Ces résultats nous permettent donc de conclure à une bonne reproductibilité de la découpe de nos échantillons lors de leur fabrication. Nous restons cependant prudents sur la signification quantitative des écartements a calculés. Il est certain qu'ils donnent l'ordre de grandeur de l'écartement des fentes, et qu'ils permettent de discriminer nos trois échantillons. La géométrie de notre modèle de fente à section rectangulaire est cependant trop simpliste pour que a corresponde à une véritable distance mesurable sur un berlingot.

3.2.2 Porosité des empilements de berlingots

Nous avons réalisé quelques expériences destinées à caractériser les propriétés des grains entassés, de sorte à connaître la compacité de l'empilement consolidé, et surtout, estimer les valeurs des porosités intra et inter-grains dans le système.

Nous avons en premier lieu découpé des berlingots dans un fil de cuivre de diamètre 0.8mm, de sorte à créer un analogue 'plein' à nos berlingots en acier. La densité du cuivre a été déterminée au pycnomètre à hélium à 8.91 g/cm³. Nous avons

mesuré en éprouvette graduée qu'un tas sec de 17.08 g de ces grains (soit 1.92 cc de cuivre) occupait, une fois tassé par tapotage vertical, un volume de 3.1 cc. Nous en avons déduit la porosité interne de ce tas : 38%.

Nous avons ensuite procédé de même avec les berlingots en acier. Leurs densités au pycnomètre à Hélium (cf. Annexe I-A) ont été mesurées, de manière très reproductible, à 7.57, 7.81 et 7.85 g/cm³ respectivement pour les trois lots I, II, et III. Il paraît peu crédible d'attribuer ces différences à une dérive de la qualité de l'acier, d'autant plus que toutes les aiguilles découpées provenaient d'un même lot du fabricant. Il est possible en revanche que les lots I et II possèdent par rapport au lot III une certaine proportion de grains dont les deux extrémités soient hermétiquement refermées, et dont la présence peut biaiser à la baisse la mesure de densité.

Pour chaque lot, nous avons à nouveau mesuré en éprouvette le volume occupé par un empilement tassé de berlingots secs. Les porosités totales (privées de la porosité déconnectée des éventuels berlingots bouchés) ont été respectivement mesurées à 59%, 62%, et 60%.

Dans l'hypothèse où ces empilements ont la même porosité inter grains que l'empilement des berlingots en cuivre, soit 38%, nous obtenons des porosités intra grains de 21, 25, et 22% respectivement pour les lots I, II, et III.

3.2.3 Protocole de saturation

Un problème que nous avons eu à résoudre est celui de la saturation d'un empilement de berlingots avec une solution. En premier lieu, l'acier dont ils sont constitué s'est avéré légèrement hydrophobe. A cela s'ajoutait la difficulté de faire rentrer l'eau dans les grains.

Nous avons procédé avec nos échantillons de la même manière que nous avons saturé les empilements de billes hydrophobes en RMN. Les berlingots étaient d'abord noyés sous une grande quantité de solution, et placés dans une enceinte étanche. Un vide primaire était alors progressivement instauré, de sorte à faire ressortir par dilatation un maximum d'air hors de l'empilement. La pression était ensuite relâchée afin que l'eau pénètre en force dans les berlingots.

Des expériences préliminaires en éprouvette graduée, où nous confrontions en fin d'expérience la volume apparent et la masse de l'ensemble {solution + berlingots}, nous ont montré que ce protocole de saturation était propre à assurer le remplissage intégral de l'intérieur des grains.

3.2.4 Adsorption des iodures

Une éventuelle adsorption en solution des ions iodures sur les berlingots est à connaître pour l'interprétation ultérieure de nos expériences de diffusion. Celle-ci a été estimée de la manière suivante (Figure V-5). Les berlingots initialement secs sont saturés avec une solution de KI+KNO₃ de concentration connue en iodures. Nous travaillons avec juste ce qu'il faut de solution pour assurer de bonnes conditions de saturation de l'intérieur et de l'extérieur des berlingots, ainsi qu'avec des récipients aussi petits que possible (comptes gouttes en polyéthylène) pour limiter la quantité d'air au dessus de la solution.

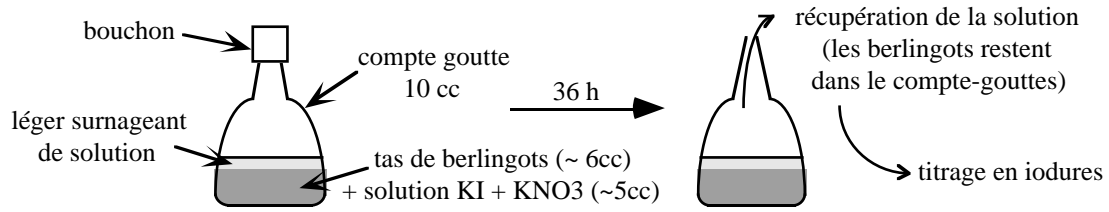


Figure V-5 : Principe des mesures d'adsorption des iodures sur les berlingots

L'ensemble est stocké à l'obscurité et à température de la pièce (~22°C, régulés par climatisation) pendant 36h, puis la solution est extraite, titrée, et la mesure comparée à celle pratiquée sur une solution 'témoin' stockée dans les mêmes conditions et pendant les mêmes 36h, mais en l'absence de berlingots.

Nous notons V_0 le volume de solution initialement mise au contact des berlingots, C_{eq} la concentration de iodures dans cette solution en fin d'expérience, et C_{ref} la concentration mesurée dans la solution témoin. $V_0(C_{ref} - C_{eq})$ représente alors une quantité de traceur adsorbée ou 'consommée' -par une éventuelle réaction chimique- par l'inox de l'échantillon. Nous avons calculé la quantité ΔC dont augmenterait la concentration en iode à l'intérieur de l'empilement de grains (en éliminant donc virtuellement le surnageant dans l'expérience) si cette quantité était soudainement remise en solution. Le rapport $\Delta C / C_{eq}$ donne alors au bout des 36 heures d'expérience le rapport entre la quantité de iodures adsorbés ou consommés par les grains, et la quantité de iodures en solution entre les grains.

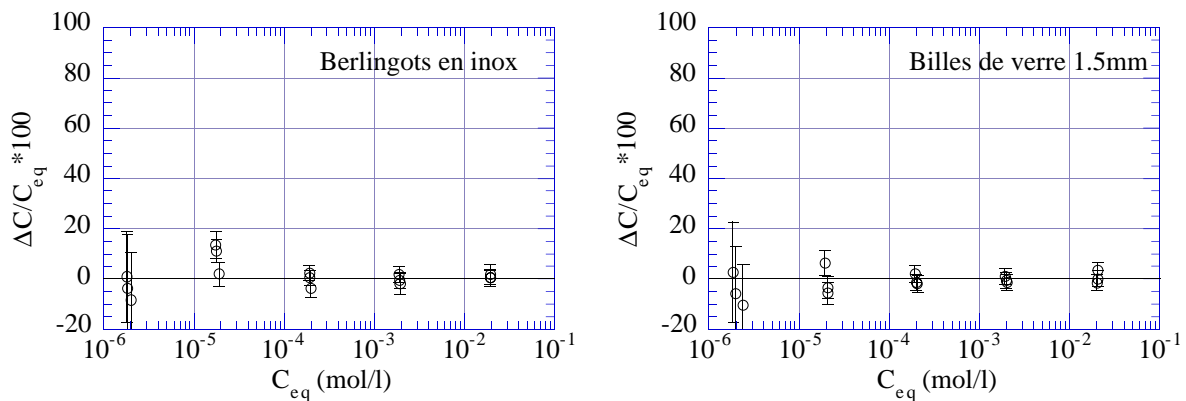


Figure V-6 : Caractérisation de l'adsorption des ions iodures sur nos échantillons. A gauche : berlingots en inox. A droite : empilement de billes de verre de 1.5mm de diamètre. Sur chaque graphe sont rassemblées 3 séries d'expériences.

Les résultats ci-dessus montrent, qu'aux incertitudes de mesure près, aucune adsorption ni consommation des iodures n'est détectée dans les berlingots.

Nous avons procédé aux mêmes expériences d'adsorption sur des billes de verre qui nous serviront plus tard d'échantillon 'témoin'. A nouveau, la présence des billes ne semble pas influencer sur la quantité de iodures en solution.

Ces résultats montrent donc que dans la limite de précision de nos expériences -et à l'échelle de 36h-, nos échantillons semblent pouvoir être considérés comme inertes vis à vis des iodures, et leur interaction avec ces ions être regardée comme purement stérique.

3.2.5 Cinétique de rétention des ions iodures dans les grains

Le système de grains creux a été imaginé dans l'optique de créer un matériau où le transport par diffusion fonctionne sur les bases du modèle de Coats et Smith. La grandeur que nous cherchons à déterminer à présent, primordiale pour l'intensité d'éventuels effets non-Fickiens, est le temps caractéristique d'échange diffusif entre l'intérieur et l'extérieur des berlingots.

A cette fin, nous réalisons l'expérience suivante :

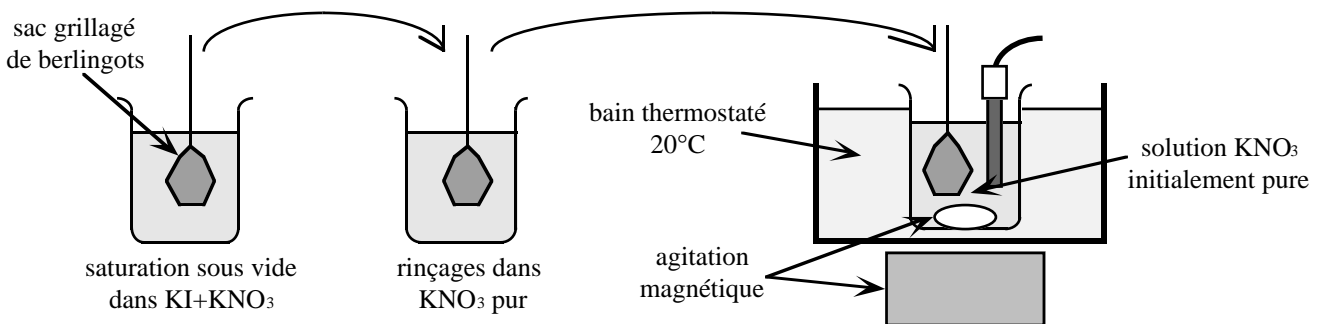


Figure V-7 : Protocole expérimental de mesure de temps d'échange par diffusion entre l'intérieur et l'extérieur des berlingots.

Les berlingots (le lot au complet, soit environ 20g) sont retenus dans un grillage d'innox (innox 304L, 'période de maille' de 0.65mm, fils de 0.15mm de diamètre). Ils sont en premier lieu saturés sous vide par une solution de KI dans KNO_3 2 molal, de sorte à introduire des iodures à l'intérieur des grains. L'ensemble est alors retiré du becher, et plongé successivement dans 3 bechers de KNO_3 2 molal, de sorte à laver l'échantillon des ions iodures situés à l'extérieur des grains. L'ensemble est légèrement égoutté, puis placé en hauteur dans une solution de KNO_3 2 molal thermostatée et agitée, dans laquelle nous suivons au cours du temps la cinétique de libération des ions iodures à l'aide de l'électrode sélective.

Une expérience préliminaire nous a permis en premier lieu de vérifier que l'agitation dans le dernier becher était suffisante pour créer un courant à l'intérieur du sachet, entre les grains : en injectant à l'aide d'une seringue des ions iodures directement au coeur du tas de berlingots, nous avons en effet observé qu'en moins de 30s, l'intégralité du traceur ainsi introduit était détectée par l'électrode, et se trouvait donc dispersée dans l'ensemble du becher. Dans notre expérience c'est ainsi bien la cinétique à laquelle les iodures diffusent hors des berlingots que nous mesurons.

Pour chaque échantillon, nous avons procédé à plusieurs expériences au cours desquelles nous avons fait varier la concentration en iodures dans la solution initiale. Trois concentrations de départ ont ainsi été utilisées : $2 \cdot 10^{-3} M$, $2 \cdot 10^{-2} M$ et $10^{-1} M$.

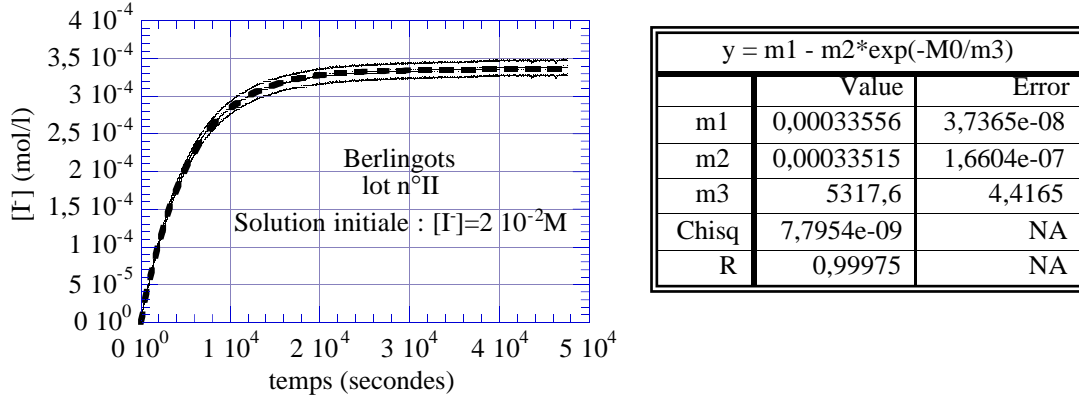


Figure V-8 : Évolution de la concentration en iodures dans le becher thermostaté au cours d'une expérience. Les données apparaissent en 3 courbes : une centrale représentant les 'vraies' mesures, et deux autres indiquant la marge d'erreur de $\pm 3\%$ sur la concentration mesurée par l'électrode. La courbe pointillée grasse est le résultat d'un ajustement fait dans l'hypothèse d'une cinétique d'échange du premier ordre. A droite : paramètres de l'ajustement.

Les données ont été interprétées dans l'hypothèse d'une cinétique d'échange du premier ordre entre l'intérieur et l'extérieur des grains.

Dans le becher thermostaté, nous notons V_{ext} le volume de solution à l'extérieur des grains, V_{int} le volume total à l'intérieur des grains, et C_0 la concentration de iodures placée initialement à l'intérieur des grains. Si C_{int} et C_{ext} représentent respectivement au cours du temps les concentrations de traceur à l'intérieur et à l'extérieur des grains, celles-ci évoluent selon :

$$\begin{aligned}
 C_{ext}(t=0) &= 0 \\
 C_{int}(t=0) &= C_0
 \end{aligned}
 \quad
 \begin{cases}
 V_{ext} \frac{\partial C_{ext}}{\partial t} = \frac{V_{int}}{T} (C_{int} - C_{ext}) \\
 V_{int} \frac{\partial C_{int}}{\partial t} = \frac{V_{int}}{T} (C_{ext} - C_{int})
 \end{cases}
 \quad (V-2)$$

T est une constante de temps décrivant la cinétique d'échange. La résolution de ce système donne :

$$C_{ext}(t) = C_0 \frac{V_{int}}{V_{int} + V_{ext}} \left(1 - e^{-\frac{t}{T} \frac{V_{int} + V_{ext}}{V_{ext}}} \right) + C_{ste} \quad (V-3)$$

La constante à droite prend en compte d'éventuels iodures subsistant entre les grains après les étapes de rinçage. En pratique, nous l'avons toujours trouvée strictement positive mais négligeable devant la concentration en iodures atteinte dans le becher en fin d'expérience.

L'ensemble des courbes cinétiques obtenues se sont laissées ajuster par cette équation. L'hypothèse de la cinétique d'échange du premier ordre parait donc valable. V_{ext} étant égal à peu de choses près à la quantité de solution de KNO_3 initialement placée dans le becher, nous pouvons déduire des ajustements :

- la constante de temps T de chacun de nos échantillons.
- le volume intérieur total V_{int} des berlingots mis dans le sachet.

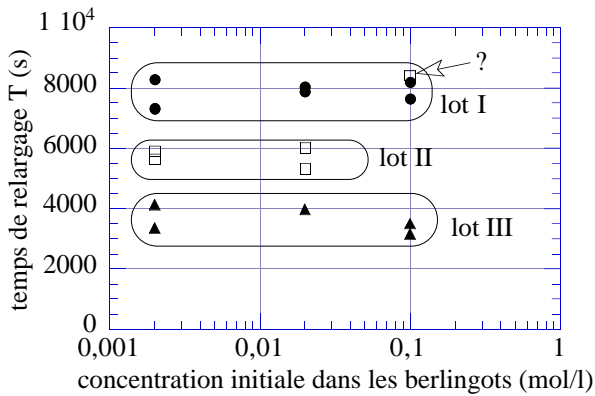


Figure V-9 : Bilan de l'étude de la cinétique de relargage des 3 lots de berlingots. A gauche : évolution du temps de relargage T en fonction de la concentration initiale de iodure introduite à l'intérieur des grains (1 point = 1 expérience). A droite : valeurs chiffrées des temps de relargage et du volume interne aux grains (en cc par gramme d'échantillon sec). Pour le lot II, seules les données relatives aux expériences pour lesquelles la concentration initiale en iodures était inférieure ou égale à 0.02M ont été prises en compte.

Les temps de relargage observés pour un lot donné sont globalement reproductibles, et ne dépendent pratiquement pas de la quantité de iodures mis en oeuvre dans l'expérience. Ceci tend à confirmer que dans nos conditions d'expériences, le coefficient de diffusion des iodures ne dépend effectivement pas de leur concentration. Pour le lot II, cependant, nous avons par 2 fois trouvé un temps de relargage de l'ordre 8000s à la concentration de 0.1 M en contradiction avec les temps mesurés aux concentrations inférieures. Nous n'avons pas eu le temps de déterminer si il s'agissait d'une réelle singularité des berlingots de ce lot ou d'une malencontreuse intervention d'échantillon (en l'occurrence avec le lot I) lors des expériences. Des mesures complémentaires mériteraient certainement d'être faites pour éclaircir ce point.

Sur l'ensemble des données, une nette discrimination apparaît ici entre les 3 lots, qui va dans le même sens que celle observée dans l'expérience d'écoulement d'air : le lot I apparaît comme celui où l'échange entre l'intérieur et l'extérieur des grains est le plus difficile, et le lot III, comme celui où l'échange est le plus rapide.

Les valeurs de temps de relargage trouvées sont toutes de l'ordre de 5000s, soit un temps très grand devant le temps de 300s typiquement nécessaire à une molécule d'eau pour parcourir 2mm à 20°C, et approchant plutôt le temps de 8000s nécessaire à cette même molécule pour parcourir 1cm. L'effet de rétention 'géométrique' des ions à l'intérieur des grains est donc réel. Il nous donne toutes raisons d'espérer pouvoir observer à terme dans les berlingots des effets non-Fickiens pour des échantillons de l'ordre de quelques centimètres d'épaisseur, à des échelles de temps de l'ordre de 1 ou 2 heures.

Les volumes internes aux grains déduits des expériences sont qualitativement similaires d'un échantillon à l'autre. Malgré les incertitudes de mesure, il semble que le lot III ait un espace intra grains légèrement supérieur au lot I (les incertitudes sont trop grandes ici pour discuter du lot II). Ceci conforterait l'hypothèse de la présence de grains hermétiquement fermés dans le lot I, hypothèse que nous avons déjà donnée comme explication possible aux différences de densité apparente entre les trois échantillons. Il pourrait aussi se faire que les grains du lot I, volontairement coupés avec une pince de mauvaise qualité, possèdent une extrémité écrasée sur une plus grande longueur que ceux du lot III (coupés quant à eux de manière beaucoup plus franche par une pince 'de marque'), extrémité qui rognerait ainsi sur leur espace interne.

Nous avons utilisé ces volumes intra grains pour recalculer la porosité intra grain dans un tas de berlingot, porosité déjà estimée précédemment par pesée et mesure de volume d'un empilement sec en éprouvette. Nous trouvons ici des fourchettes d'incertitude de 16-19%, 16-19% et 20-23% pour les lots I, II et III respectivement, qualitativement compatibles avec les valeurs de 21%, 25%, et 22% trouvées auparavant.

Il est difficile de dire lesquelles de ces mesures sont les plus fiables. Dans la présente expérience, il peut se produire un début de lessivage de l'intérieur des grains lors de l'étape de rinçage qui biaise ces estimations de porosité à la baisse. Dans l'expérience précédente, les valeurs estimées sont en revanche tributaire de l'hypothèse forte que tous nos échantillons possèdent la même porosité inter grains, alors même que les berlingots des 3 lots n'ont pas rigoureusement la même géométrie.

Dans la suite, il paraît donc prudent de ne retenir de ces porosités que l'ordre de grandeur, à savoir : 40% de porosité inter grains, et 20% de porosité intra-grains, pour une porosité totale de 60%.

3.2.6 Recyclage des échantillons

La connaissance de la cinétique d'échange entre l'intérieur et l'extérieur des grains nous a permis de mettre au point pour les berlingots un protocole de nettoyage en fin d'expérience, et ainsi de pouvoir les réutiliser à volonté, en nous évitant surtout de devoir couper continuellement des aiguilles de seringue. Les grains étaient mis à tremper dans un grand volume d'eau distillée pendant 3 jours, et l'eau changée environ toutes les 12h. En général, 48h suffisaient à ce que l'électrode sélective ne trouve plus de trace détectable de iodures dans l'eau des bains. Les berlingots étaient alors égouttés, et séchés à l'étuve quelques heures à 105°C.

3.3 Conclusion

Nous disposons à présent de trois lots de grains creux qui semblent chacun apte à créer un milieu poreux à double porosité fonctionnant selon le modèle de Coats et Smith. Les 3 échantillons possèdent à peu près les mêmes porosités intra et inter grains. Ils ne diffèrent essentiellement que par la cinétique d'échange entre les deux porosités, et nous permettront ainsi de jouer de cette cinétique comme d'un paramètre.

4. Conception du dispositif expérimental

4.1 Principe de l'expérience

Nous désirons reproduire dans l'esprit l'expérience de Lever et al. (1985). Rappelons le principe de cette expérience à deux chambres (Figure V-10 ci-après).

L'échantillon saturé en eau sépare deux réservoirs A et B. En début d'expérience, le traceur est injecté dans le réservoir A. Il pénètre alors par diffusion à travers l'échantillon, et atteint le réservoir B, où il est détecté en continu. Seuls sont observés les temps les plus courts, pendant lesquels le traceur commence à être détecté, mais où le profil de concentration dans le matériau est encore très différent d'un profil linéaire. C'est dans cette limite que les auteurs ont observé des effets de diffusion non-Fickienne dans des échantillons de roche.

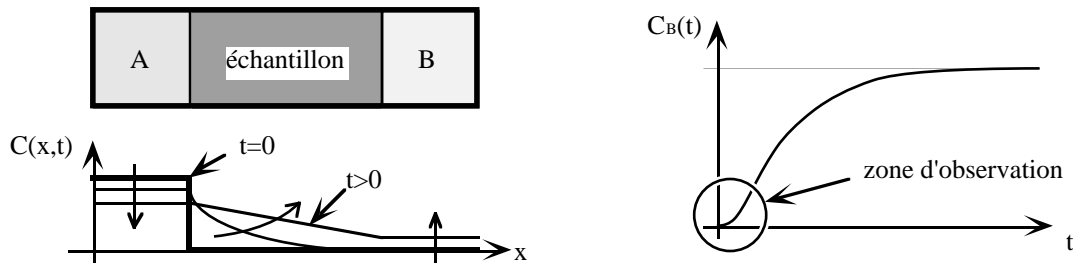


Figure V-10 : Principe de l'expérience de diffusion transitoire au temps courts de Lever et al. (1985)

4.2 Premières adaptations

Afin d'une part d'optimiser l'expérience, et d'autre part de l'adapter à nos empilements granulaires, nous avons procédé à quelques modifications par rapport au dispositif original de Lever et al.

En premier lieu, nous souhaitons nous donner un maximum de chances de détecter des effets de diffusion non-Fickienne. Il est clair que plus le réservoir B sera petit, moins le traceur ayant traversé l'échantillon sera dilué lors de la mesure, et plus celui-ci pourra être détecté dans de bonnes conditions par notre électrode. C'est ainsi que, poussant cette logique à l'extrême, nous avons décidé de supprimer le réservoir B et de détecter le traceur directement contre la face droite de l'échantillon.

Ensuite, dans l'expérience originale de Lever et al., les deux réservoirs étaient agités en permanence, de sorte à y assurer l'homogénéité des concentrations en traceur. Ici, nous avons vu à l'occasion de la mesure des temps d'échange par diffusion entre l'intérieur et l'extérieur des grains qu'une agitation magnétique conventionnelle était suffisante pour créer un courant de convection conséquent entre les berlingots. Il sera donc ici hors de question pour nous d'agiter la solution.

Ce refus d'agiter les solutions dans les réservoirs (ou plutôt, le réservoir A, puisque nous supprimons le réservoir B) n'est pas sans conséquence sur le déroulement de l'expérience. En effet, le réservoir A devient alors un lieu de transport de traceur par diffusion, et la concentration en traceur n'y sera plus homogène à tous temps. Il nous faudra donc non seulement savoir prendre en compte cette diffusion lors de l'interprétation des mesures, mais aussi pouvoir assurer la 'qualité' de ce transport au cours d'expérience. Pour avoir des expériences les plus reproductibles possibles, nous devons en particulier limiter au maximum les courants de convection.

Ce besoin d'assurer une immobilité maximum des masses fluides, doublé du problème de l'extrême perméabilité de nos échantillons poreux, nous a poussé à nous intéresser de près à :

- la maîtrise des mouvements de convection
- la manière de réaliser les conditions initiales de l'expérience

4.3 Dégazage des solutions aqueuses

Dans la plupart des expériences qui suivent, les fluides sont enfermés stagnant dans des récipients fermés. Un problème auquel nous avons été assez vite confronté est l'apparition le long des parois de bulles de gaz, probablement issues d'un dégazage local des solutions, bulles extrêmement perturbantes pour la bonne conduite des expériences.

Nous avons ainsi régulièrement procédé à des dégazages préalables de nos solutions selon le protocole suivant :

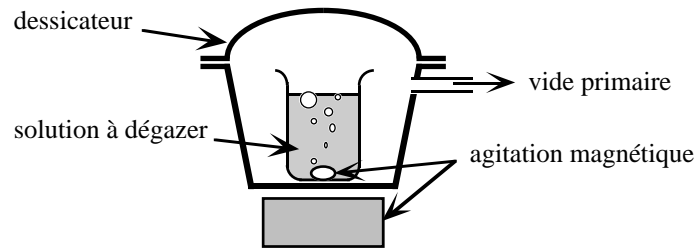


Figure V-11 : Montage d'agitation sous vide utilisé pour dégazer les solutions aqueuses

La solution est mise en dessiccateur sous vide primaire, et agitée au moyen d'un barreau magnétique. Dans les premiers temps, une forte ébullition est observée qui correspond à l'expulsion de la majorité des gaz dissous. S'en suit alors un régime plus calme où seules quelques bulles continuent à apparaître sporadiquement sur les parois du becher. Un tel comportement pourrait correspondre au moment où l'essentiel du dégazage s'est produit, et où l'eau elle-même commence -tout doucement- à s'évaporer (Crespin, 1999). C'est à ce moment que nous arrêtons le dégazage. Les pertes de masse dans le becher, attribuables de manière partagée à l'évaporation de l'eau et surtout aux éclaboussures, étaient de 1%, et n'étaient donc en particulier pas en mesure d'induire des modifications de concentrations en ions détectables par notre électrode.

Une fois la solution remise à l'air, le dégazage était durable. En particulier, une solution stockée en bidon étanche pendant les 6 heures suivant son dégazage ne formait toujours pas de bulles lorsque nous la mettions en oeuvre dans nos expériences.

4.4 Problèmes de convection

En l'absence d'une volonté délibérée de mettre un liquide en mouvement, les phénomènes de convection 'naturelle' sont essentiellement créés par des différences de densité qui, du simple fait de la poussée d'Archimède induite par le champ de pesanteur, déstabilisent les masses fluides.

Dans notre expérience, ces déséquilibres de densité pouvaient avoir essentiellement 2 origines :

- les différences de concentration ioniques entre divers points de l'expérience
- des gradients de température, entraînant des différences de densité par dilatation

4.4.1 Densité et dilatation thermique des solutions

Pour quantifier l'importance des phénomènes, nous avons en premier lieu mesuré la densité de toutes nos solutions à diverses températures par pycnométrie liquide.

Le pycnomètre liquide est une pièce de verrerie qui consiste en une ampoule refermée par deux capillaires gradués. Il permet, une fois étalonné à une température donnée (dans notre cas avec de l'eau distillée), de mesurer à cette même température des volumes d'échantillons liquides avec une grande précision. L'ampoule de notre pycnomètre était de l'ordre de 7 cc et permettait de déterminer les volumes avec une

erreur de 0.2 mm^3 , soit 0.03% relatifs. Une pesée des échantillons sur une balance de précision nous permettait ainsi d'en déterminer la densité avec une précision absolue de $5 \cdot 10^{-5}$.

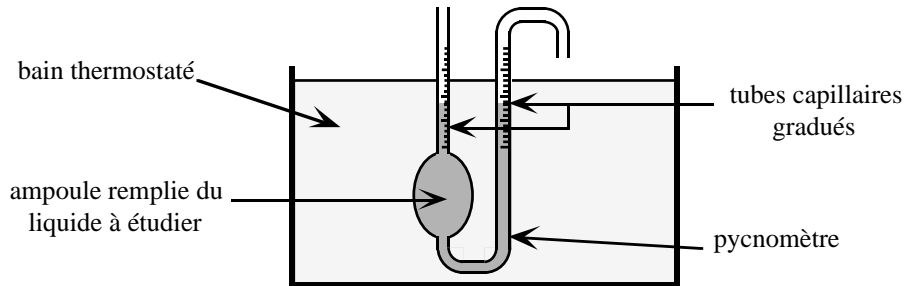
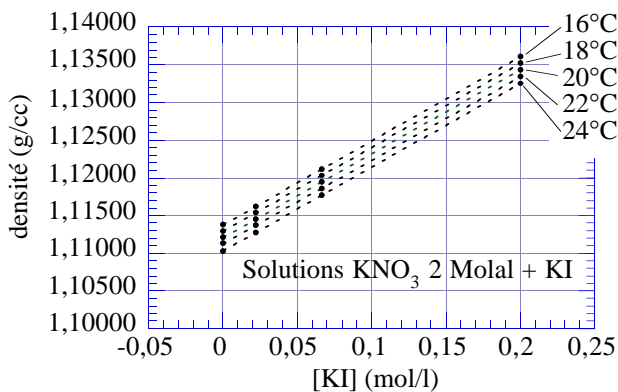


Figure V-12 : Mise en oeuvre d'un pycnomètre liquide pour la détermination du volume d'un échantillon de liquide à une température donnée

Les premières solutions que nous avons mesurées sont des solutions de KNO_3 2 molal à diverses concentrations en KI . Afin d'avoir rigoureusement la même concentration en KNO_3 dans toutes les solutions lors des mesures, nous avons d'abord préparé une grande quantité de solution de KNO_3 seul. Cette solution a ensuite été dégazée. Ce n'est qu'alors que nous l'avons utilisée pour réaliser d'une seule traite une solution de KI 0.2M, puis d'autres solutions moins concentrées par dilutions successives avec la solution initiale. Les solutions ont été stockées en bidons étanches en attendant d'être mesurées à 5 températures différentes. L'ensemble de l'opération a duré moins de 6h.



Concentration en KI	densité à 20°C (g/cc)	$\frac{\partial d}{\partial T}$ (10^{-5} g/cc/K)
0 M	$1.11213 \pm 5 \cdot 10^{-5}$	-42 ± 1
0.022 M	$1.11455 \pm 5 \cdot 10^{-5}$	-43 ± 1
0.067 M	$1.11944 \pm 5 \cdot 10^{-5}$	-43 ± 1
0.2 M	$1.13437 \pm 5 \cdot 10^{-5}$	-44 ± 1

Figure V-13 : Évolution de la densité de solutions de KNO_3 2 molal + KI en fonction de la température et de la concentration en KI . A gauche, les points noirs représentent les résultats de mesure, et les droites pointillées, des ajustements linéaires.

Un point remarquable de ces résultats est la valeur des coefficients de dilatation thermique à pression constante, qui valent ici le double du coefficient de dilatation de l'eau pure. Ceci montre que la quantité de KNO_3 mise en oeuvre perturbe notablement

les propriétés thermodynamiques du mélange, et en particulier, que nous ne pourrions pas considérer que les iodures diffusent dans de la 'simple' eau.

Nous avons par ailleurs mesuré la densité du liquide de remplissage de notre électrode sélective. Nous l'avons trouvée à $1.06187 \pm 5.10^{-5} \text{ g/cc}$ à 20°C . Ce liquide s'avère donc plus léger que toutes nos solutions.

4.4.2 Convection induite par des écarts de concentration

Nous avons l'intention dans nos expériences de diffusion de travailler avec une concentration initiale en iodures de l'ordre de 0.1 M dans le réservoir que nous avons noté A. Nous cherchons ici à savoir si la différence de densité de l'ordre du % qui existe entre une solution de $\text{KNO}_3 + \text{KI}$ et une solution de KNO_3 est apte à induire des mouvements de convection à travers le dispositif.

Afin de pouvoir travailler de manière visuelle, nous avons composé une solution colorée à base de KNO_3 et de permanganate de potassium KMnO_4 possédant à 20°C à peu près les mêmes propriétés de densité et de coefficient de dilatation thermique qu'une solution KNO_3 2 molal + KI 0.2M. Pour la fabriquer, nous utilisons une solution de KNO_3 2 molal dégazée. Nous lui rajoutons 0.29 mol/l de KNO_3 et 0.1 mol/l de KMnO_4 . Cette manière de rajouter du KNO_3 à la première solution permet de garantir entre cette dernière et la solution colorée l'écart de densité désiré. Cette différence de densité, ainsi que le coefficient de dilatation thermique de la solution colorée, ont été mesurés à 0.02500 g/cc et 0.00045 g/cc/K respectivement, soit des valeurs effectivement très proches de celles observées plus haut avec le iodure de potassium. Les densités intermédiaires peuvent alors être obtenues par simple dilution avec la solution de nitrates initiale.

La première expérience que nous avons faite est décrite dans le schéma ci-dessous. Nous avons placé côte à côte dans un bac une solution de KNO_3 2 molal seul, et une solution de KMnO_4 équivalente en densité à une solution de KNO_3 2 molal + KI 4.10^{-3} M (soit une différence de densité de 0.00045 avec la première solution). Entre les solutions, initialement séparées de manière étanche par une trappe, se trouve un empilement de billes de verre dont le diamètre de 1.5 mm est du même ordre de grandeur que la taille de nos berlingots.

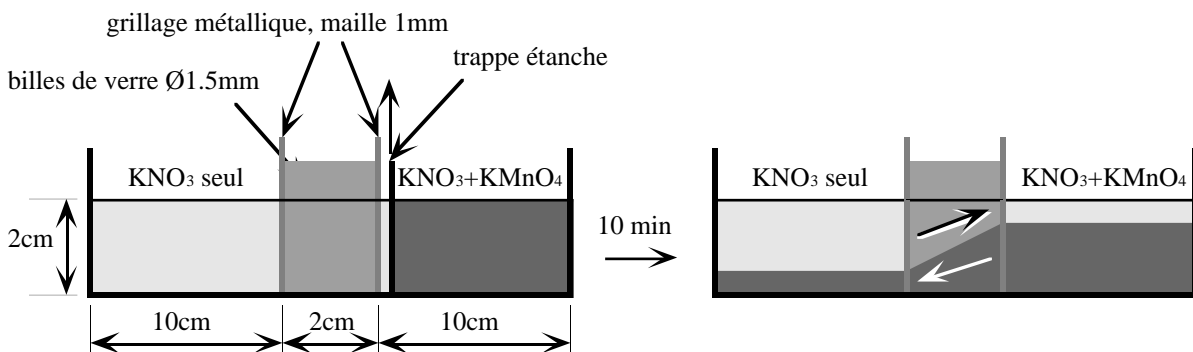


Figure V-14 : Mise en évidence des effets de convection induits par différence de densité entre deux solutions de compositions différentes.

L'expérience commence au moment où la trappe est enlevée. A l'échelle de quelques minutes, nous avons pu voir la solution de permanganate traverser l'empilement de billes et occuper progressivement la partie basse du réservoir opposé. Il apparaît ainsi clairement que la différence de densité entre les deux solutions, aussi minime soit elle, suffit à créer un fort courant de convection, même à travers le matériau poreux représenté par les billes. Cette expérience montre que dans nos expériences, il nous faut donc proscrire toute configuration où la diffusion se ferait horizontalement.

4.4.3 Réaliser les conditions initiales d'expérience en puits vertical

Face aux problèmes de convection, nous nous sommes orientés vers une expérience 'verticale' dans laquelle la solution initialement chargée en traceur est placée en bas de dispositif. Dans cette configuration, nous pouvons même espérer que les gradients de densité, loin de constituer un handicap pour l'expérience, aient au contraire un effet stabilisateur sur les masses fluides.

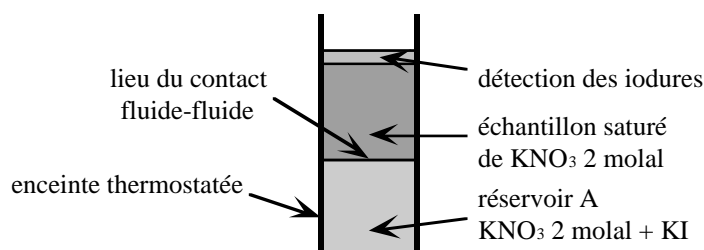


Figure V-15 : Schéma de la configuration verticale de l'expérience de diffusion. Nous supprimons le réservoir de sortie, et le traceur est détecté directement sur la face supérieure de l'échantillon poreux.

Le problème se pose alors de savoir comment réaliser les conditions initiales d'expérience, et en particulier, comment créer à l'origine des temps l'interface la plus nette possible entre la solution chargée en KI (en bas) et la solution de KNO_3 pur (en haut).

Nous avons rejeté le système d'une trappe. En effet, hormis les problèmes d'étanchéité d'un tel système, la trappe créerait lors de son retrait un appel de fluide incompatible avec notre besoin de garder nos solutions stagnantes. Nous avons en revanche pu faire des essais concluants avec un système voisin, dans lequel ce n'est plus une trappe qui coulisse entre les deux réservoirs, mais où ce sont les deux réservoirs qui coulissent directement l'un par rapport à l'autre.

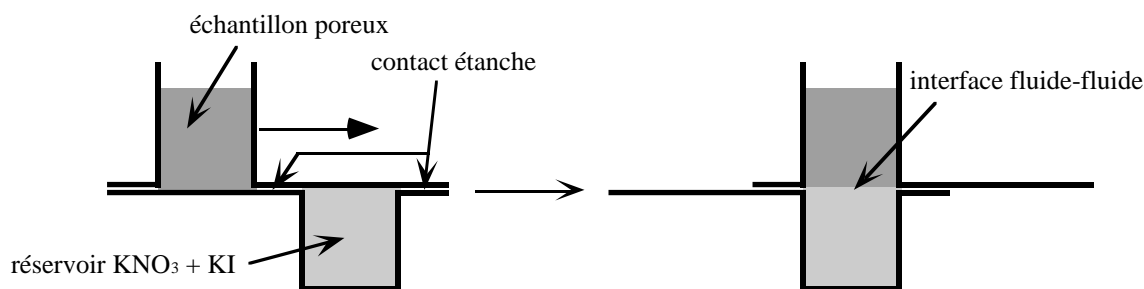


Figure V-16 : Mise en contact des solutions par système de réservoirs coulissants.

Les réservoirs sont préparés séparément, puis amenés l'un en face de l'autre juste au début de l'expérience. Ceci nous permet non seulement de ne plus avoir de problème d'appel de fluide, puisque l'espace offert aux solutions reste constant lors de la manoeuvre, mais également de garantir la reproductibilité de la position de l'interface entre les deux solutions.

Nous faisons la démonstration de cette technique sur les deux photos suivantes. La différence de densité entre la solution inférieure et la solution supérieure est de 0.0023 g/cc (solution de $KMnO_4$ équivalente à KNO_3 2 molal + KI 0.02 M)

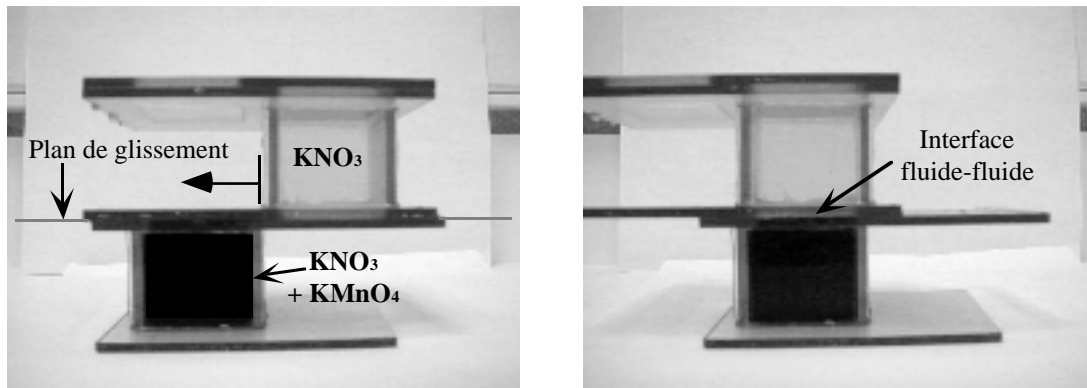


Figure V-17 : Démonstration d'un prototype de réservoirs coulissants. Chaque réservoir est un cube d'environ 3 cm de côté. L'étanchéité dans le plan de glissement est assurée par une légère couche de graisse à vide. Les deux réservoirs sont remplis sans bulle d'air. Photo de gauche : avant mise en contact des deux réservoirs. Photo de droite : après mise en contact. Moins d'une minute sépare les deux clichés.

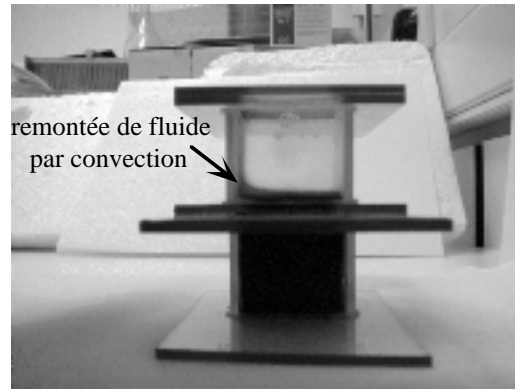
Sur la photo de droite (Figure V-17), nous constatons que la mise en contact des deux réservoirs ne crée aucun mélange visible entre les deux solutions. On entrevoit même par transparence que l'interface reste exactement située dans le plan de glissement du dispositif.

4.4.4 Convection thermique

Dans l'optique d'une expérience verticale, les fluctuations de température restent la seule source possible de convection. Nous pouvons en observer les effets sur la photo suivante, où nous avons laissé évoluer pendant environ une heure l'expérience mise en route dans les clichés précédents. Le dispositif était posé sur une paillasse, sans précaution particulière, dans une salle climatisée.

Sur la photo (Figure V-18), le permanganate a commencé à diffuser vers le haut, ce qui opacifie la zone inférieure du réservoir de KNO_3 . Nous voyons néanmoins que le 'front' de diffusion n'est pas 'plat', et présente une légère remontée du côté gauche. Sur la photo originale c'est en fait toute une traînée rose de permanganate qui apparaît, et qui remonte le long du bord du réservoir. Les fluctuations de température de l'air de la pièce, mesurées simultanément avec une sonde Pt1000, étaient de l'ordre de 0.5°C . Ces instabilités semblent donc avoir suffi à créer la convection.

Figure V-18 : Suite de l'expérience débutée sur les 2 photos précédentes. Vue latérale du dispositif au bout de 1 h 05 d'expérience.



La constance et l'uniformité de la température autour du dispositif expérimental apparaissent ainsi comme des conditions *sine qua non* si nous souhaitons empêcher ces mouvements de convection.

Nous avons ré-effectué le même type d'expérience, mais en bain thermostaté et dans des conditions de géométrie plus proches de celles que nous avons à terme adoptées dans notre expérience. Le récipient utilisé est un tube de seringue de diamètre interne 15.5 mm . Nous utilisons les mêmes solutions que dans le prototype à réservoirs coulissants ci-dessus. Pour réaliser -grossièrement- les conditions initiales d'expérience, c'est la solution de KNO_3 que nous plaçons en premier dans le tube. Puis, la solution de permanganate est introduite doucement à l'aide d'une pipette pasteur que l'on fait plonger tout au fond du récipient. Le permanganate prend alors sa place dans la partie basse du tube, en soulevant progressivement la solution de KNO_3 . L'interface initiale obtenue n'est pas aussi nette qu'avec le système de réservoir coulissants. Elle présentait une 'zone de flou' d'environ 1 mm de hauteur, que nous n'avons pas jugée gênante pour ces expériences très qualitatives.

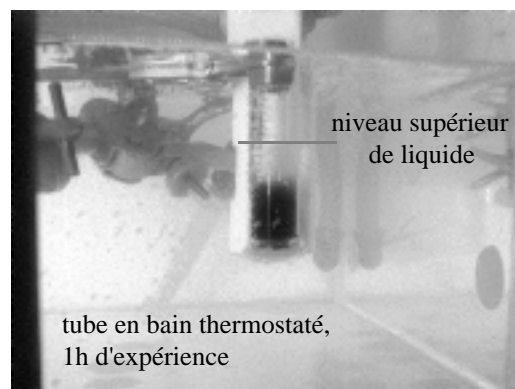
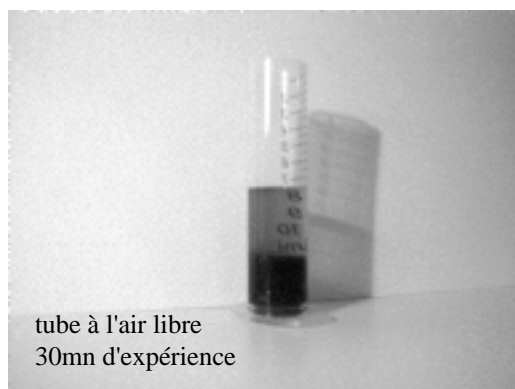


Figure V-19 : Photo de gauche : état des fluides dans le tube après 30mn à l'air libre.
Photo de droite : état des fluides dans le tube après une heure en bain thermostaté.

Ci-dessus, le tube de gauche, stocké à l'air, nous sert de témoin. Au bout de 30 mn , la partie supérieure de l'empilement de fluides prend une coloration rose prononcée, incompatible avec une cinétique 'normale' de transport par diffusion. A droite, en revanche, après 1h d'expérience, nous n'avons toujours pas observé le moindre mouvement visible de convection. La coloration de la moitié supérieure de

l'empilement de fluides est rose très pâle. Une modélisation rapide du problème et un dosage 'à l'oeil' de la concentration en permanganate à l'aide d'un 'nuancier' nous permettant au moins de reconnaître la puissance de 10 de la concentration dans cette partie supérieure nous ont montré que cette coloration était tout à fait compatible avec un transport par diffusion de coefficient compris entre $10^{-9} m^2 s^{-1}$ et $2.10^{-9} m^2 s^{-1}$ (cette dernière valeur étant le coefficient d'autodiffusion de l'eau pure vers 20°C). Lors de l'expérience, les fluctuations de température dans le bain étaient inférieures à la sensibilité de notre thermomètre, soit 0.02°C.

4.4.5 Conclusion

Ces quelques expériences préliminaires sur les problèmes de convection montrent que notre expérience semble 'faisable', à condition de choisir une configuration verticale pour notre dispositif, et surtout de travailler en bain thermostaté à la température la plus constante possible.

4.5 Description du dispositif et mode opératoire

4.5.1 Principe

Le dispositif expérimental a été usiné au laboratoire. Dans la partie basse se trouvent deux cylindres emboîtés qui peuvent tourner l'un dans l'autre. Le cylindre central -le rotor- est percé d'un trou qui constitue le réservoir inférieur de l'expérience. Par rotation, ce réservoir peut être soit placé en face d'un trou de remplissage, soit amené au contact de la face inférieure de l'échantillon. L'échantillon est empilé dans le fond d'un puits, et repose sur une grille en inox (la même grille qui nous a servi lors de la mesure de la cinétique de relargage des iodures par les berlingots). Le puits est recouvert d'un capot qui maintient l'électrode verticale au dessus de l'échantillon, et qui réalise simultanément l'étanchéité de la partie supérieure du dispositif. Tout l'ensemble peut ainsi fonctionner totalement immergé dans un bain thermostaté.

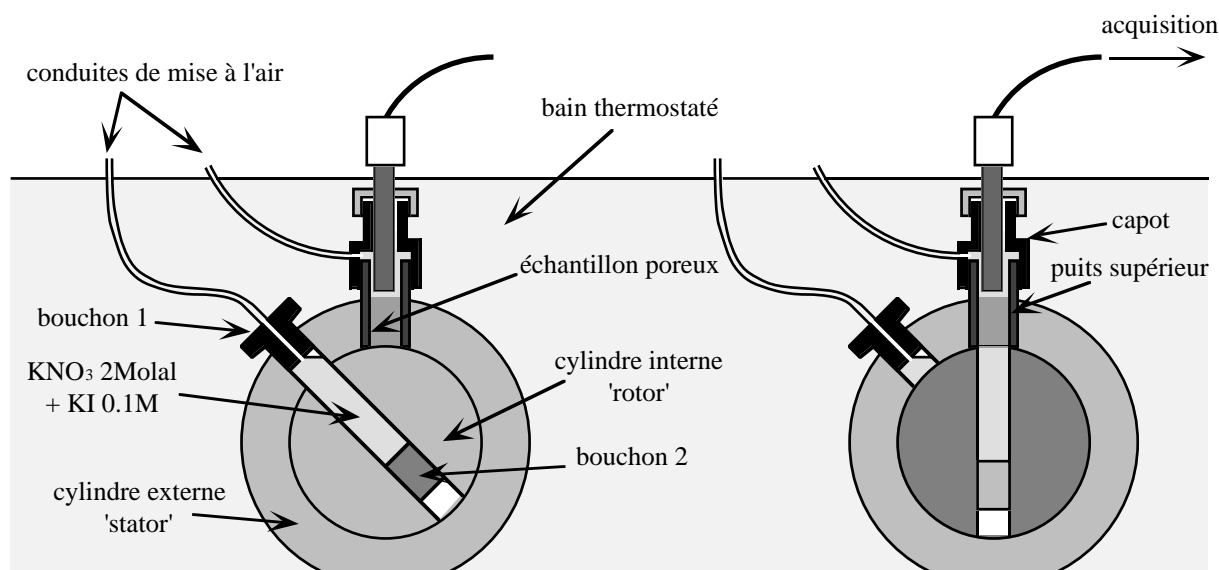


Figure V-20 : Coupe du dispositif construit pendant la thèse. A gauche : l'expérience est prête à être lancée. Le réservoir inférieur est encore en face de son trou de remplissage (ici bouché). A droite : l'expérience est en cours. Le 'top' de départ est donné au moment où le réservoir inférieur est mis en face de l'échantillon.

La quasi totalité des pièces du dispositif sont en Téflon. Des contraintes d'usinage nous ont cependant demandé de réaliser le capot supérieur en laiton. Les nombreux joints d'étanchéité (non représentés) sont en Viton -un caoutchouc fluoré hydrophobe et inerte chimiquement-. L'étanchéité entre les deux cylindres devait initialement être une étanchéité de contact Téflon-Téflon, dont la faisabilité avait auparavant été validée sur un prototype plus petit. L'étanchéité du dispositif final s'est cependant avérée défectueuse, notamment lors de la mise en rotation des cylindres, de sorte que nous avons dû mettre une fine couche de graisse à vide -graisse silicone, hydrophobe et insoluble (High vacuum grease, Dow Corning, ref 91601)- entre le rotor et le stator pour 'colmater les fuites'. Enfin, un incident d'usinage lors du perçage du trou dans le rotor a dû nous faire abandonner définitivement l'idée d'un réservoir inférieur à fond ajustable, et nous a imposé de placer en permanence le bouchon n°2 à 8 cm du haut du trou.

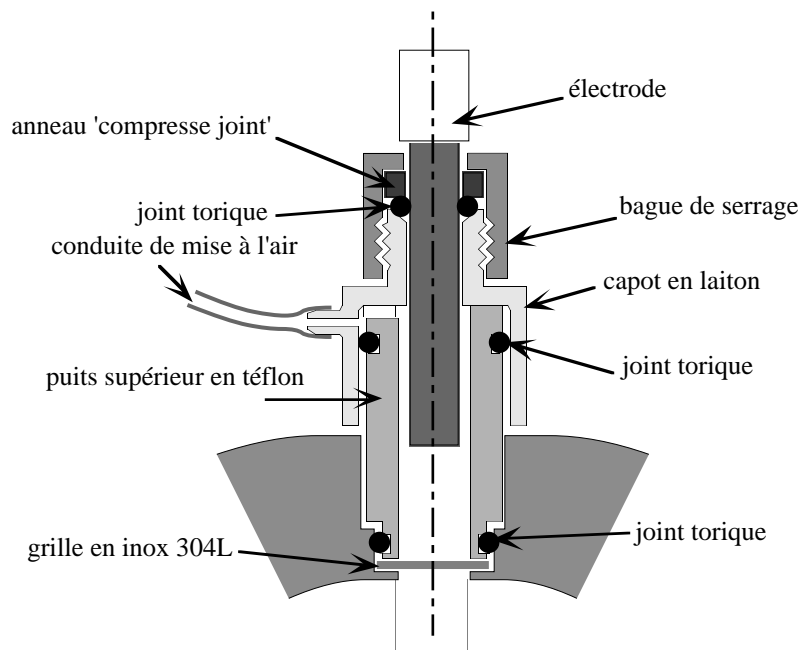


Figure V-21 : Détails du sommet du dispositif. L'échantillon n'est pas représenté.

4.5.2 Cinétique de mise à température dans le bain thermostaté

Notre besoin absolu de maîtriser la température du dispositif a soulevé la question du temps nécessaire pour thermaliser les 4kg de Téflon des cylindres. Nous l'avons mesuré en nous livrant à l'expérience suivante. Le dispositif est initialement à température de la pièce (~21 - 22°C). En lieu et place de l'électrode, nous plaçons un thermomètre (sonde Pt1000) qui plonge dans le réservoir inférieur, préalablement mis en position verticale et rempli d'eau. L'ensemble est alors immergé dans le bain thermostaté réglé à environ 30°C, et nous suivons la température au coeur du dispositif à l'aide de la sonde (Figure V-22).

Un temps de thermalisation de 12h s'est révélé nécessaire pour que l'écart de température entre l'eau du bain et le coeur du dispositif devienne inférieur à 0.02°C.

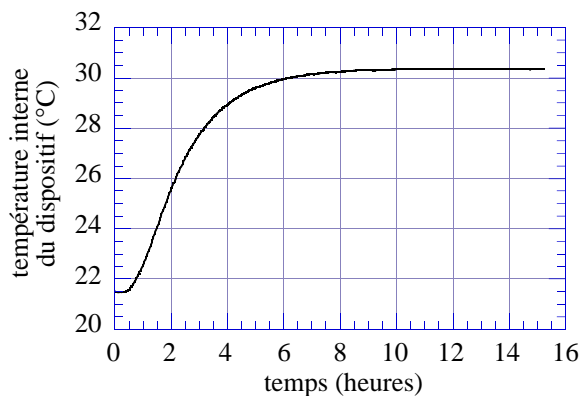


Figure V-22 : Évolution de la température au coeur du dispositif lors de sa plongée dans un bain maintenu à une température proche de 30°C.

4.5.3 Protocole expérimental

Forts de cette dernière information, ainsi que des expériences préliminaires précédemment décrites, nous avons réglé le protocole expérimental de nos expériences de diffusion de la manière suivante :

1) Une solution de KNO_3 2 molal est préparée, puis dégazée. Avec une partie de celle-ci est alors faite une solution de KNO_3 2 molal + KI 0.1 M.

2) Indépendamment, une quantité de berlingots secs -ou de tout autre échantillon- est pesée, et mise en place dans le puits supérieur, et tassée en tapotant le dispositif sur la paillasse. Le capot est mis une première fois à sec, et la position de l'électrode ajustée 'au doigté' de sorte à ce qu'elle affleure la surface supérieure de l'empilement. L'électrode est alors serrée dans le capot de manière étanche, puis l'ensemble {capot-électrode} est retiré.

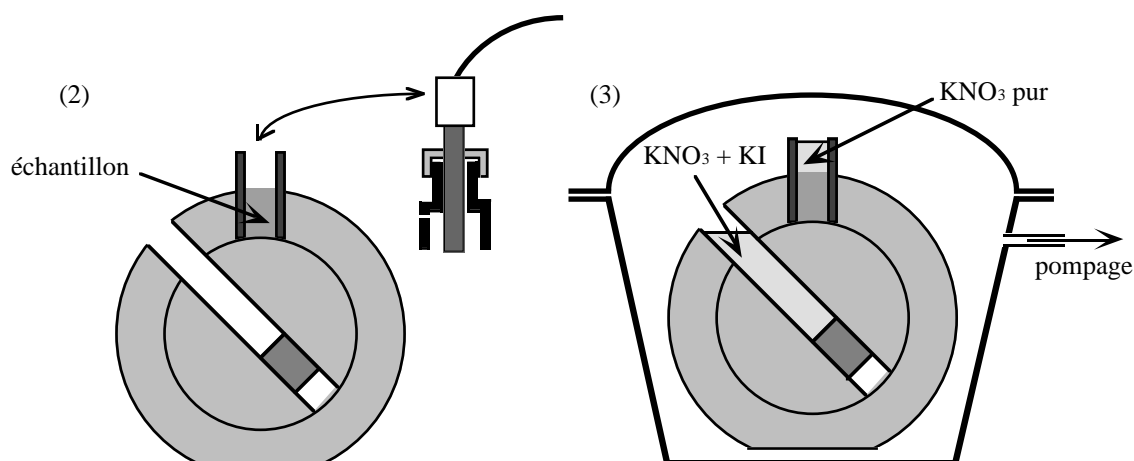


Figure V-23 (a) : Protocole de mise en oeuvre du dispositif. Étapes (2) et (3).

3) Le trou du rotor étant orienté vers son orifice de remplissage, les 2 solutions sont introduites en large excès chacune dans son réservoir. L'ensemble du dispositif est alors placé en dessiccateur où nous imposons un vide primaire de sorte à expulser non seulement l'air contenu dans l'empilement de grains, mais également toutes autres bulles

d'air éventuellement coincées dans les réservoirs lors du remplissage. La pression est enfin relâchée, et le dispositif remis à l'air.

4) Le dispositif est refermé de manière étanche. Un bouchon est placé sur le trou de remplissage du réservoir inférieur. Un tuyau adapté sur celui-ci permet à l'excès de solution d'être évacué sans induire de surpression à l'intérieur du dispositif. Le capot avec l'électrode est placé à son tour de manière étanche au dessus de l'échantillon, et de même, la solution de KNO_3 en excès s'échappe par un conduit qui lui est propre.

5) Tout l'ensemble est alors immergé dans le bain thermostaté, et nous attendons une nuit que les températures s'équilibrent. Ce temps est également largement suffisant pour que la tension de l'électrode s'équilibre avec la solution de KNO_3 -qui certes, ne contient pas encore de iodures-. Nous vérifions à cette étape que les niveaux de liquide dans les conduites de mise à l'air restent bien plus bas que le niveau de liquide de remplissage dans l'électrode. Il suffit au besoin d'incliner les conduites vers l'horizontale. Il est important en effet pour la préservation de l'électrode, comme pour la qualité des mesures que le liquide de remplissage continue de s'écouler dans le bon sens au niveau du rodage.

6) Au matin, le rotor est tourné de 1/8 de tour de sorte à aligner les différents compartiments du dispositif. Le système d'acquisition des mesures est simultanément déclenché, et la tension de l'électrode, ainsi que la température du bain, sont mesurées toutes les 15s pour une durée allant de 6 à 24h.

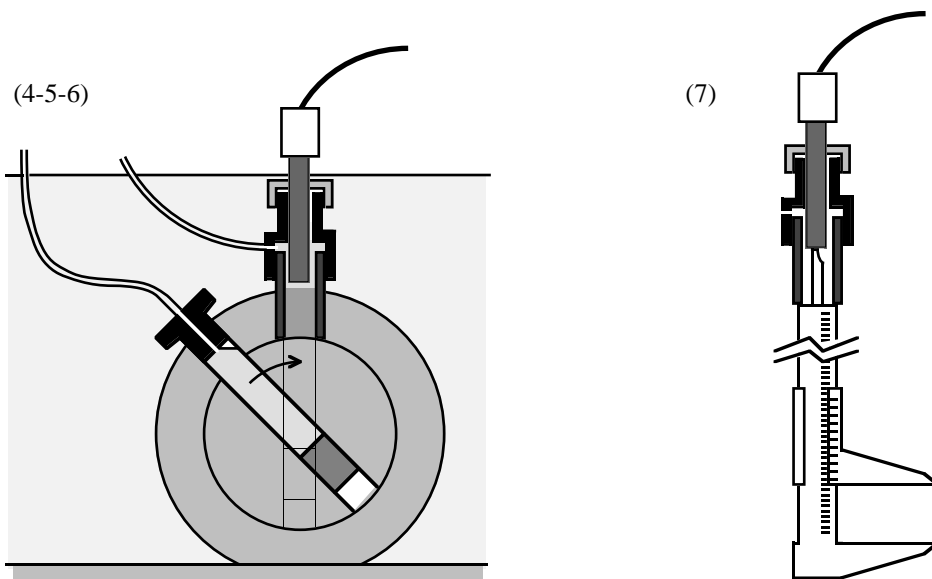


Figure V-23 (b) : Protocole de mise en oeuvre du dispositif. Étapes (4), (5), (6) et (7).

7) Une fois l'expérience finie, le dispositif est démonté, vidé des solutions et de l'échantillon. Le puits supérieur est dégagé du cylindre 'stator'. Sur celui-ci, l'électrode toujours restée 'sertie' dans le capot supérieur est remise en place, et la position de sa pastille active par rapport au bas du puits est mesurée avec précision au pied à coulisse. Cette position, que nous ne pouvons que constater a posteriori, revêt un aspect fondamental dans l'interprétation des résultats.

5. Résultats

5.1 Cadre d'interprétation des expériences

L'interprétation des expériences, et en particulier l'identification d'éventuels effets de diffusion non-Fickienne, demande que nous puissions confronter nos résultats à des modèles. Dans le cas présent, plusieurs difficultés techniques doivent être gérées.

5.1.1 Imperfections géométriques du dispositif

Bien que nous ayons cherché autant que possible à faire une expérience de diffusion 'unidimensionnelle' dans un réservoir vertical cylindrique, les contraintes techniques font que dans notre dispositif apparaissent des imperfections géométriques qui redonnent localement un caractère tridimensionnel au transport du traceur. En premier lieu, il existe au niveau de la grille en inox qui supporte l'échantillon des cavités latérales dans lesquelles s'insère la grille, et qui sont initialement noyées par la solution de KNO_3 . Ensuite, au dessus de l'échantillon, la diffusion ne s'arrête pas contre un mur imperméable, mais peut se poursuivre sur les côtés de l'électrode. Notons à ce niveau que la mesure de concentration n'a lieu, elle, que contre le bord inférieur de celle-ci.

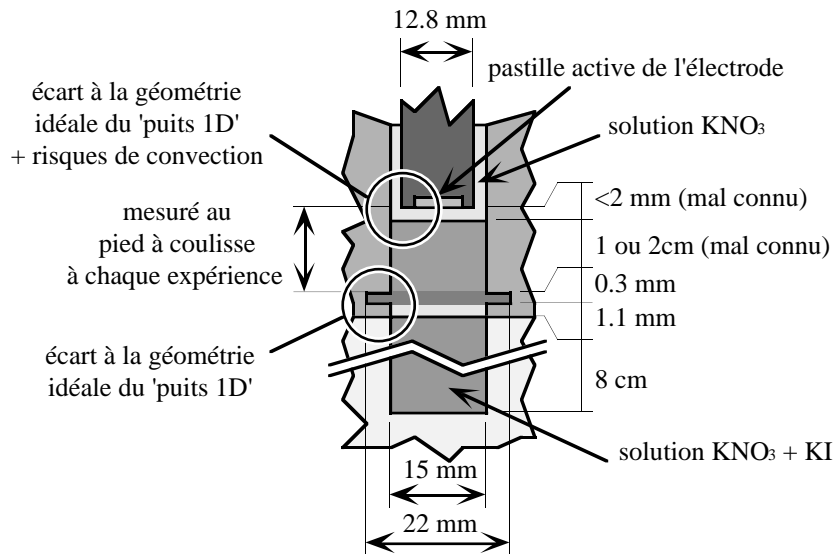


Figure V-24 : Principales cotations de l'espace accessible aux fluides dans l'expérience

Toujours au niveau du bas de l'électrode, se produit en permanence un écoulement de son liquide de remplissage. Certes, ce liquide est plus léger que nos solutions, et aura donc tendance à remonter le long de l'électrode. Il est néanmoins possible que cet écoulement, même modeste, soit en mesure de perturber nos expériences.

Parallèlement, nous ne maîtrisons pas tout de la géométrie de l'expérience. Si nous sommes en mesure de déterminer avec précision (à mieux que 0,1 mm près) la position de la pastille active dans le dispositif, nous n'avons en revanche qu'une mauvaise connaissance de la hauteur d'échantillon réellement mise en oeuvre dans l'expérience (meilleure que 2 mm tout de même).

Se poserait enfin dans l'absolu le problème de la prise en compte de la grille en inox qui supporte l'échantillon. Sa faible épaisseur (0.3 mm), en même temps que le rapport de sa surface trouée à sa surface totale (~ 0.59), au moins égale à la porosité des matériaux que nous étudierons, nous font cependant paraître légitime de la négliger dans un premier temps.

5.1.2 Vers une modélisation unidimensionnelle

Du seul fait que notre expérience de diffusion sollicite simultanément le transport à travers plusieurs milieux de propriétés différentes -ne serait-ce que l'échantillon lui même et le réservoir inférieur-, l'outil numérique s'annonce être un passage obligé du travail de modélisation.

Nous disposons de deux programmes développés pendant la thèse :

- le code de calcul décrit en Annexe II, apte à simuler la diffusion de manière tridimensionnelle, mais ne pouvant prendre en compte que des matériaux obéissant à la loi de Fick macroscopique.

- le code de calcul décrit en Annexe VI, qui peut simuler des matériaux répondant au modèle de Coats et Smith, mais qui n'est qu'un code de diffusion unidimensionnel.

Nous avons cherché à voir dans quelle mesure ce deuxième code était susceptible de rendre compte de nos expériences. Nous avons pour cela maillé pour notre code de diffusion 3D le système suivant.

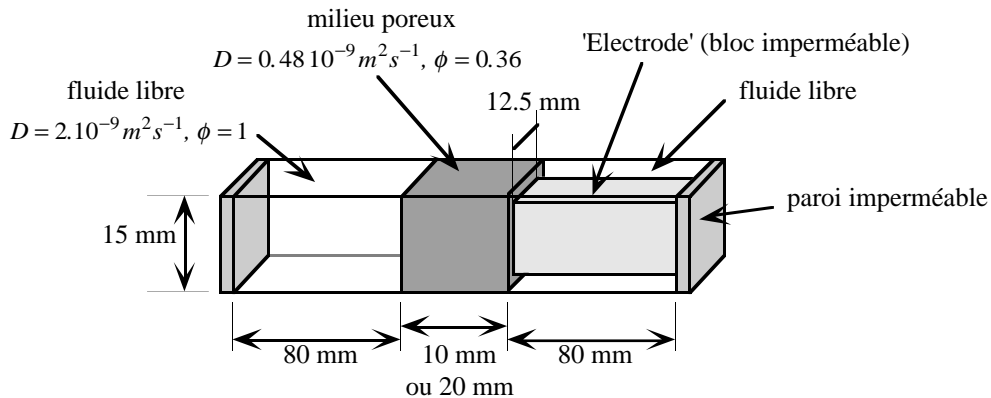


Figure V-25 : Maillage représentant schématiquement, de gauche à droite, le réservoir inférieur, un échantillon poreux Fickien, et l'électrode.

Il représente schématiquement, avec une géométrie carrée, le fluide libre du réservoir inférieur (à gauche), un matériau poreux Fickien homogène auquel nous avons donné les caractéristiques d'un empilement de billes de verre, et l'électrode, représentée comme un bloc imperméable autour duquel peut se poursuivre la diffusion.

Nous avons simulé deux expériences de diffusion avec deux épaisseurs différentes d'échantillon (1 cm et 2 cm). En début de simulation, la concentration est mise à 0.1 M dans le réservoir inférieur. Au cours du temps, nous mesurons la concentration moyenne au niveau du petit carré de contact échantillon-électrode.

Parallèlement, nous avons cherché à rendre compte de cette expérience numérique à l'aide du code de simulation 1D. Nous avons testé deux schémas de modélisation extrêmes. Dans le premier, nous nions les effets tridimensionnels, et nous considérons que 'sous' l'électrode -c'est à dire à gauche sur le dessin ci-dessus-, la diffusion a lieu exclusivement verticalement. L'électrode agit alors dans l'expérience comme une barrière imperméable. Dans le deuxième, nous considérons au contraire que les effets de diffusion 3D sont forts, et qu'il est de ce fait 'aisé' pour le traceur de passer de part et d'autre de l'électrode. Cette dernière a donc pour seul effet de réduire l'espace accessible au traceur, sans pour autant freiner sa diffusion. Nous la modélisons alors comme un matériau poreux de tortuosité 1, et dont la porosité est le volume d'espace libre autour de l'électrode divisé par le volume d'espace libre en l'absence de celle-ci -soit une porosité de $(15^2 - 12.5^2) / 15^2 = 0.306$ -.

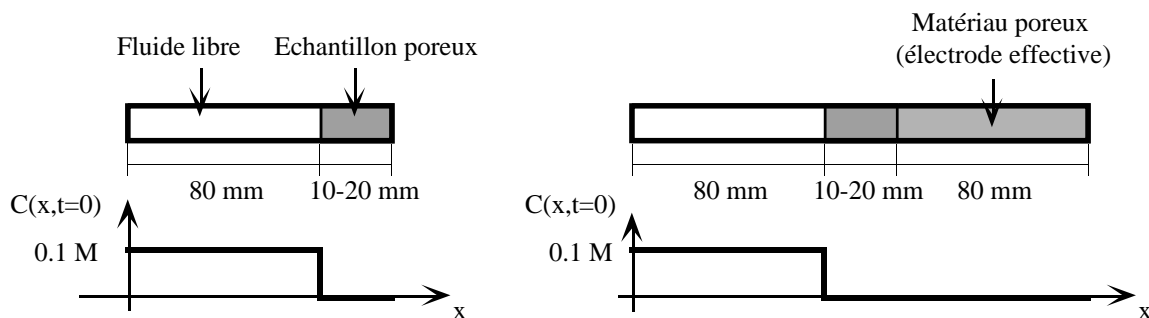


Figure V-26 : Les deux manières extrêmes de prendre en compte l'électrode en 1D. A gauche : comme un mur imperméable. A droite : comme un matériau poreux homogène.

Dans ces expériences, c'est la concentration à l'intérieur des pores sur le bord droit de l'échantillon qui est mesurée au cours du temps. Nous comparons dans la figure V-27 les résultats ainsi obtenus aux simulations faites directement en 3D.

Sur la figure en haut à gauche, qui correspond déjà à des temps 'longs' vis à vis des expériences que nous souhaitons faire, il apparaît clairement des différences de comportement entre les simulations 1D et 3D. Néanmoins, sitôt que nous considérons des temps plus courts, les calculs unidimensionnels où l'électrode est prise en compte comme un 'mur' rendent compte très quantitativement du véritable comportement tridimensionnel.

Ceci montre donc en premier lieu qu'il sera possible, avec l'hypothèse 'mur', de pouvoir simuler nos expériences à l'aide du code de calcul 1D, et de profiter ainsi pleinement de sa capacité à traiter le modèle de Coats et Smith.

En outre, dans le système d'abscisse renormalisée utilisé dans les graphes, les simulations 1D utilisant des épaisseurs L d'échantillon de 1 et de 2 cm sont pratiquement superposables. Avec des matériaux Fickiens, une telle superposition n'apparaît en principe que lorsque les deux expériences comparées sont très exactement homothétiques l'une de l'autre, ce qui n'était pas le cas dans nos simulations. Nous interprétons ici le fait qu'il y ait superposition comme celui qu'aux échelles de temps auxquelles nous nous plaçons, les zones de 8 cm de long qui jouxtent l'échantillon sont suffisamment longues pour être considérées comme infinies. La loi d'échelle qui semble apparaître, à savoir que la concentration mesurée ne serait fonction que de tD/L^2 , n'est donc qu'une 'loi d'échelle aux temps courts'.

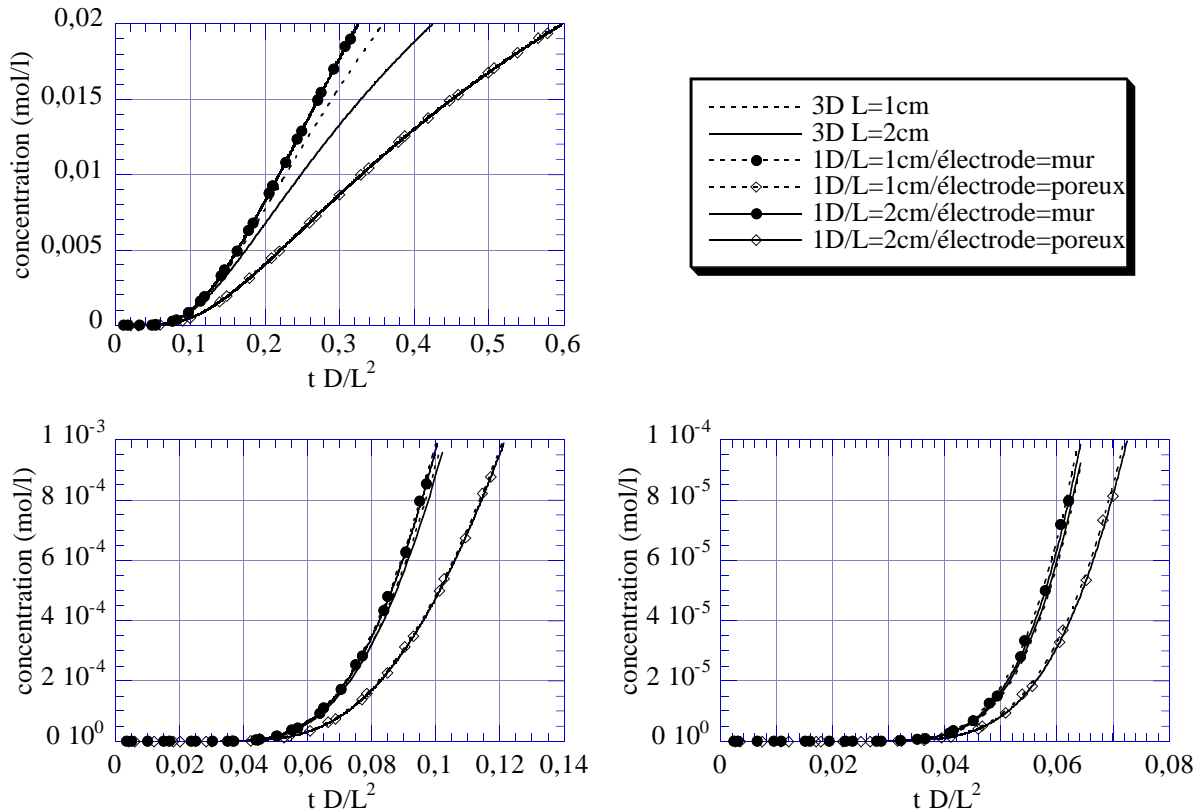


Figure V-27 : Évolution temporelle des concentrations mesurées dans les expériences numériques 1D et 3D. Les 3 figures représentent les mêmes données, mais à des niveaux de grossissement différents. Sur l'axe des abscisses, le temps a été adimensionné par le coefficient de diffusion D du traceur dans le liquide libre et par l'épaisseur L d'échantillon dans l'expérience.

Ce même phénomène de superposition des courbes apparaît également pour les résultats de simulation tridimensionnelle. Cette loi d'échelle, inattendue, pourra être utilement mise à profit dans nos expériences. En effet si en comparant des courbes obtenues pour des épaisseurs différentes du même échantillon, nous observons que celles-ci ne sont pas superposables, nous aurons là un indicateur de la présence d'effets non-Fickiens.

5.1.3 Passer outre la méconnaissance de la hauteur de l'échantillon

Lorsqu'il est introduit dans le dispositif, l'échantillon sec se met en place 'tout seul'. Même si nous prenons soin de le tasser dans le fond du puits, rien ne garantit la parfaite reproductibilité de son épaisseur. En outre, nous n'avons pas trouvé de moyen fiable de mesurer celle-ci directement. Certes, la connaissance que nous avons de la compacité des empilements nous permet, à partir de la masse de l'échantillon, d'estimer sa hauteur à 1 mm près -précisons ici que ce taux d'erreur vaut uniquement pour les hauteurs de 1 et 2 cm que nous utiliserons typiquement dans nos expériences-. Nous pouvons néanmoins nous demander dans quelle mesure cette précision suffit pour l'interprétation des résultats.

Nous nous sommes ainsi livrés à 3 expériences numériques 1D où nous avons fait varier non seulement l'épaisseur de l'échantillon, mais également la distance échantillon-électrode.

Dans les figures ci-après, l'échantillon a les propriétés typiques d'un tas de billes, à savoir une porosité de 0.36, et une tortuosité de 1.5. Le coefficient de diffusion du traceur dans le fluide pur a été fixé pour les simulations à $D = 2.10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Les erreurs sur la hauteur du tas et le positionnement de l'électrode ont été prises à 2 mm. Elles sont nettement plus mauvaises que ce que nous avons su faire dans nos expériences, mais elles nous permettent ici de bien faire apparaître les phénomènes.

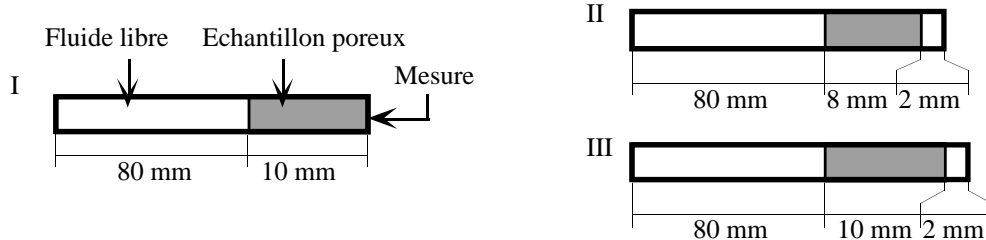


Figure V-28 : Les trois configurations simulées. En début d'expérience, le traceur est introduit à 0.1M dans le réservoir de gauche. Il est détecté sur le bord droit de chaque configuration.

Sur la figure de gauche ci-dessous sont présentées pour chacun des systèmes les résultats 'bruts' de simulation dans la limite des petits temps. La configuration III, qui figure une erreur de positionnement de l'électrode, montre une très nette différence de comportement par rapport à la configuration idéale I. En revanche, la configuration II, qui traduit uniquement une diminution de la hauteur d'échantillon, montre une réponse beaucoup plus proche de la première configuration.

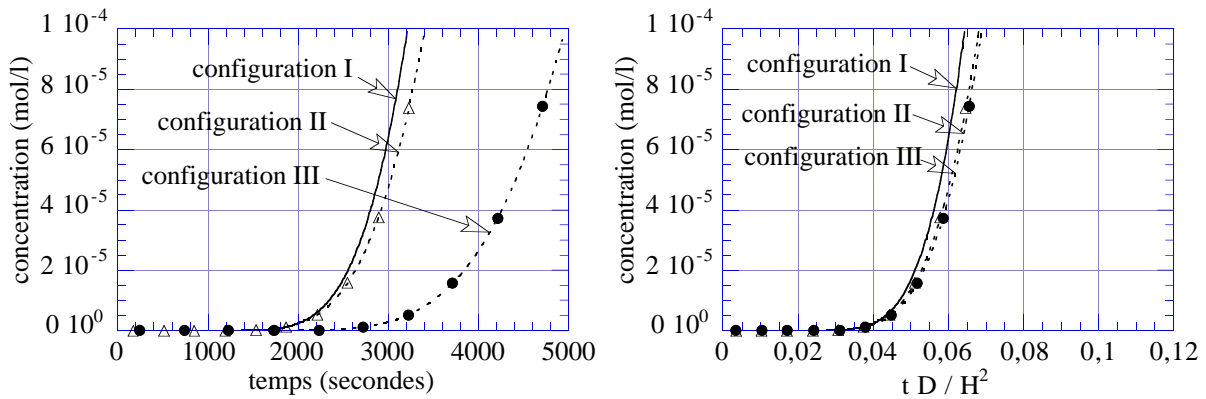


Figure V-29 : Simulation d'une expérience de diffusion sur chacun des 3 systèmes présentés ci-dessus. A gauche : résultats 'bruts' des calculs. A droite : les mêmes résultats, mais avec un axe des temps renormalisé par la distance H qui sépare initialement l'électrode et le réservoir de traceur.

Ainsi, une méconnaissance de la hauteur précise de l'échantillon, même de l'ordre de 2 mm, n'a que peu de répercussions sur la réponse du système. En revanche, une erreur de positionnement de l'électrode du même ordre apparaît ici catastrophique.

Sur la figure de droite ci-dessus sont présentées les mêmes données, mais où les temps d'expérience ont été renormalisés à l'aide de la distance H qui sépare en début

d'expérience l'électrode de la limite de la zone qui contient initialement le traceur. H vaut donc ici 10 mm pour les configurations I et II, et 12 mm pour la configuration III. Cette opération de renormalisation permet de rapprocher considérablement la réponse des 3 systèmes, et de retrouver une sorte de 'réponse unique' de l'échantillon poreux.

Ainsi, dans nos expériences, ce n'est pas tant l'épaisseur de l'échantillon que nous devons connaître, que la distance H entre l'électrode et le réservoir de traceur. Mesurer H au millimètre près n'est clairement pas suffisant pour une interprétation correcte des résultats. Le recours au pied à coulisse, tel que nous l'avons exposé au paragraphe précédent, qui permet de déterminer H à mieux que $1/10$ de mm , est donc pleinement justifié.

5.1.4 Conclusion

Nous venons de voir que malgré ses imperfections géométriques, il nous sera possible, aux temps courts, d'assimiler notre expérience à une expérience unidimensionnelle, dans laquelle l'électrode se comporte comme un mur imperméable sur toute la face supérieure de l'échantillon. En outre, dans le cas d'un échantillon 'Fickien', une loi d'échelle semble pouvoir être observée sur les résultats de mesure, qui fait intervenir la distance H entre l'électrode et le réservoir inférieur de traceur, et qui pourra servir de point de repère pour détecter d'éventuels écarts à la loi de Fick.

5.2 Diffusion à travers un empilement de billes de verre

C'est avec ce premier type d'échantillon que nous avons testé notre dispositif. Vis à vis des problèmes potentiels de convection thermique, l'utilisation d'un matériau poreux simple nous a en effet paru plus prudente que des essais sans matériau du tout. Nous avons utilisé des hauteurs d'échantillon de 10 et 20 mm (environ). Pour chaque hauteur, l'expérience a été faite deux fois. Les temps ont été renormalisés à l'aide de la distance H électrode-réservoir inférieur, exprimée en cm et utilisée comme un nombre adimensionnel (Figure V-30).

Nous avons fait figurer sur les figures de droite ci-après, en plus des quatre courbes de nos expériences, une cinquième courbe que nous avons obtenu avec un tas de billes de 2 cm lors de la phase de mise au point du protocole expérimental. Cette courbe montre un aspect très chahuté, parfois localement décroissant, totalement incompatible avec un transport de traceur qui aurait eu lieu exclusivement par diffusion. Ces résultats singuliers ne peuvent être expliqués que par la présence de convection dans les fluides lors de l'expérience, très probablement au niveau de la partie basse de l'électrode ; les oscillations observées correspondraient à des arrivées du traceur par diffusion, suivies de 'lavages' de la pastille de détection par un courant moins concentré.

Aucune oscillation similaire n'apparaît en revanche pour les 4 autres expériences. Bien qu'il ne nous soit pas possible dans l'état actuel du dispositif de certifier que nos fluides sont bien restés immobiles, cette absence d'accident sur nos courbes nous pousse cependant à penser que nous avons échappé en grande partie aux phénomènes de convection. En outre, les 4 courbes présentées ci-dessus restent très proches les unes des autres. Ceci tend à montrer que pour les 4 essais, les conditions d'expérience étaient elles-mêmes similaires, et nous ne pensons pas qu'une telle similarité aurait pu être assurée en présence de convection -phénomène chaotique par essence-.

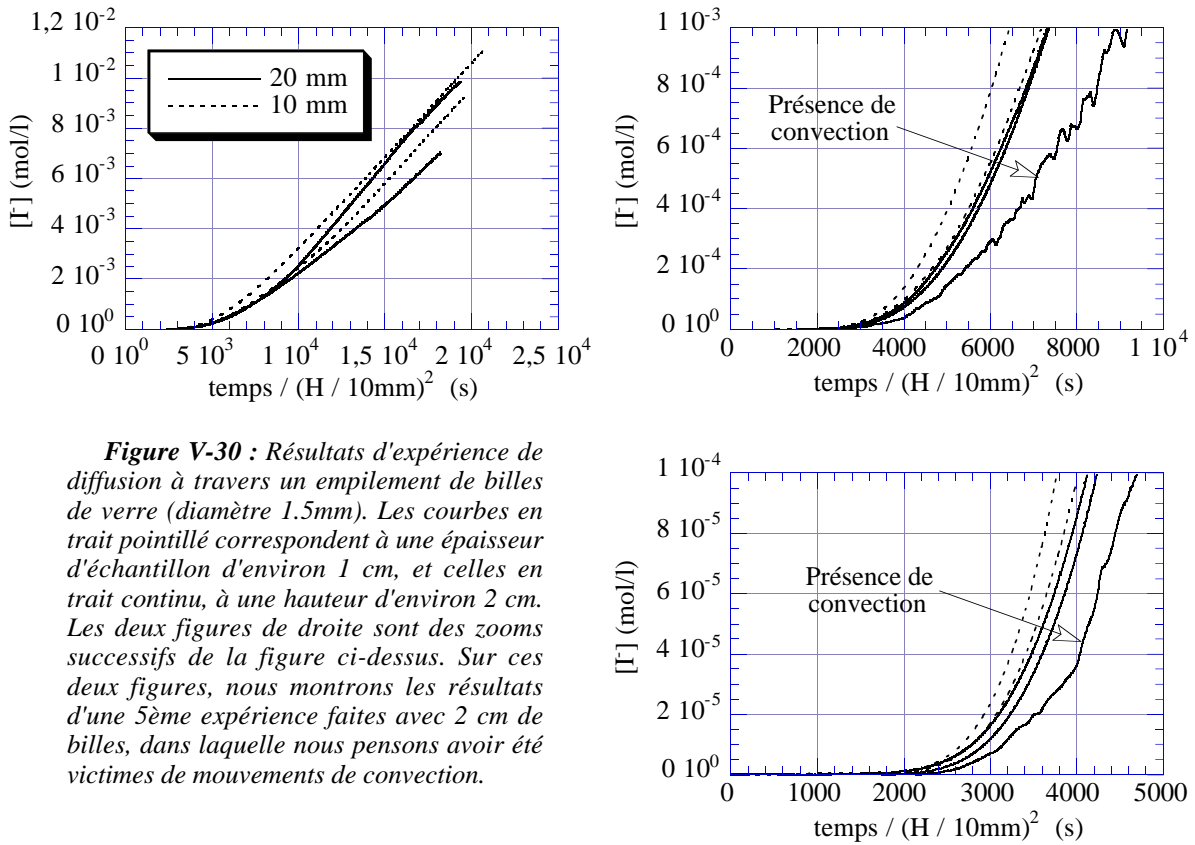


Figure V-30 : Résultats d'expérience de diffusion à travers un empilement de billes de verre (diamètre 1.5mm). Les courbes en trait pointillé correspondent à une épaisseur d'échantillon d'environ 1 cm, et celles en trait continu, à une hauteur d'environ 2 cm. Les deux figures de droite sont des zooms successifs de la figure ci-dessus. Sur ces deux figures, nous montrons les résultats d'une 5ème expérience faites avec 2 cm de billes, dans laquelle nous pensons avoir été victimes de mouvements de convection.

A un plan plus quantitatif, c'est sur les temps les plus courts que nous nous focalisons (figure en bas à droite). Alors que pour un matériau parfaitement Fickien, nous nous attendrions à trouver des courbes parfaitement superposables, en vertu de la 'loi d'échelle aux temps courts' mise en évidence lors des simulations précédentes, un très léger décalage apparaît entre les courbes à 1 cm, et celles à 2 cm.

Étant donnée la reproductibilité moyenne des couples de courbes relatifs à une même épaisseur d'échantillon, il pourrait tout à fait s'agir ici d'un 'bruit d'expérience'. Néanmoins, nous avons cherché à savoir si ces décalages pouvaient éventuellement avoir une origine 'physique', due à des propriétés particulières de notre échantillon (i.e., "l'effet de creux"). Nous avons ainsi simulé 'en 3D' l'expérience de diffusion à travers un réseau cubique simple de sphères.

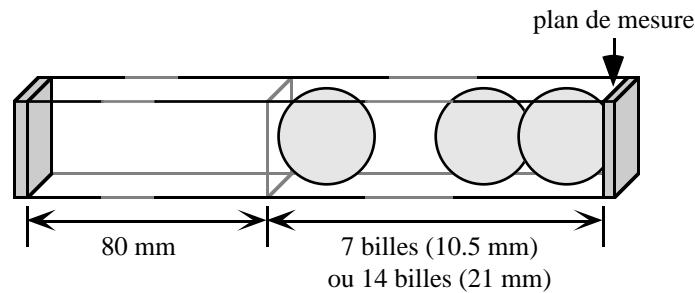


Figure V-31 : Simulation numérique de la diffusion à travers un empilement de sphères. Aux deux extrémités du maillage se trouvent des murs imperméables. Nous imposons des conditions aux limites périodiques entre les 4 autres côtés de la boîte de calcul. Le pas de maillage est 1/21 diamètre de bille.

En début d'expérience, seuls les 80mm de gauche contiennent du traceur, toujours à raison de 0.1M. Le coefficient de diffusion dans le solvant est pris à $D = 2.10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Nous mesurons au cours du temps la concentration moyenne de traceur sur le bord droit du tas de billes. Deux simulations ont été faites, pour des empilements de 7 et 14 billes respectivement.

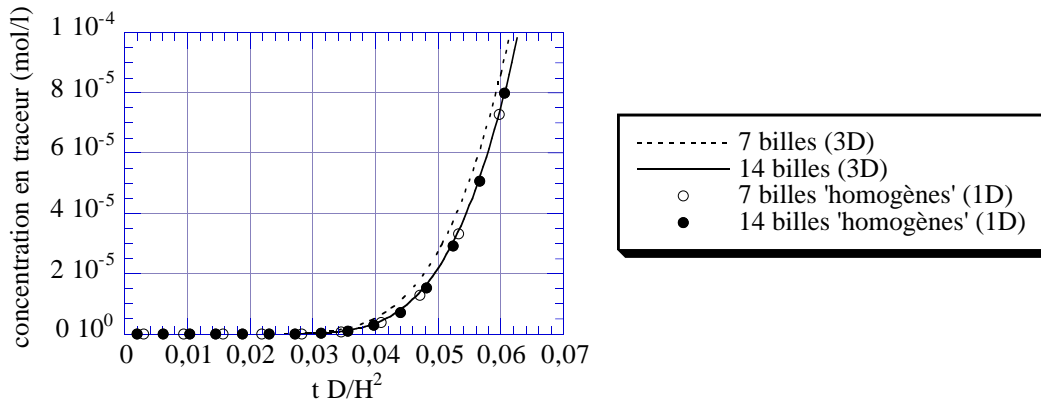


Figure V-32 : Simulation de l'expérience de diffusion à travers un réseau cubique simple de sphères de 1.5mm de diamètre. En traits continu et/ou pointillé : simulations tridimensionnelles prenant en compte la 'vraie' géométrie des billes. En symboles : simulations unidimensionnelles faites dans l'hypothèse de matériaux homogènes Fickiens. L'axe des temps a été renormalisé à l'aide de la distance H entre le réservoir de traceur et le point de mesure des concentrations.

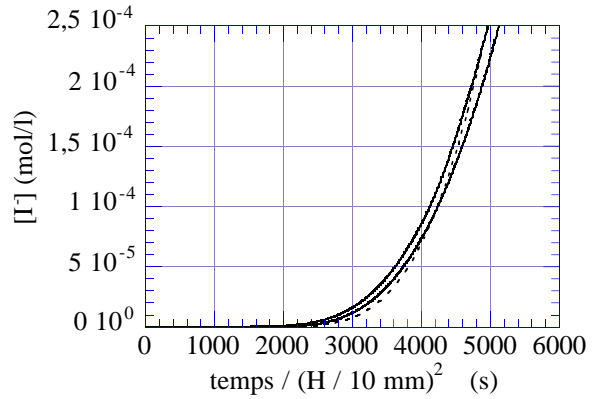
Les résultats sont observés ci-dessus dans la limite des temps courts. Ils sont confrontés à des résultats de simulation unidimensionnelle des mêmes configurations, mais où les deux empilements de billes ont été remplacés par des matériaux homogènes Fickiens portant les mêmes propriétés macroscopiques que ces derniers.

Qualitativement, toutes les courbes obtenues sont extrêmement proches les unes des autres. Ceci montre que dans nos conditions d'observation, l'empilement de billes a pratiquement déjà atteint sa limite Fickienne, même pour l'épaisseur de 10mm. Certes, à un plan plus quantitatif, un léger décalage apparaît entre cette épaisseur et les références Fickiennes, mais pas qui puisse rendre compte de celui observé dans nos 'vraies' expériences.

Nous pensons donc que ce décalage expérimental n'est pas le reflet du transport par diffusion à travers nos échantillons, mais doit être considéré comme le résultat des diverses imperfections déjà mentionnées du dispositif expérimental lui-même.

A partir des courbes obtenues pour les échantillons de 20mm, nous avons cherché, par ajustements, à connaître le coefficient de diffusion des ions iodures dans la solution de KNO_3 2 molal. Nous avons pour cela supposé que l'empilement de billes avait une porosité de 0.36 et une tortuosité de 1.43, c'est à dire, la tortuosité observée par RMN dans les billes de 75 μm au chapitre III. L'ajustement ci-dessous a pu être obtenu pour un coefficient de diffusion des ions iodures $D = 1.45 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Cette grandeur ainsi trouvée est du même ordre de grandeur que les valeurs données par la littérature toujours comprises entre $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $2.10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, pour les coefficients de diffusion d'autres ions 'simples' dans l'eau pure à 25°C (Weast, 1971).

Figure V-33 : En trait continu : résultats d'expérience pour les empilements de billes de verre de 20 mm d'épaisseur (reprise des figures précédentes). En trait pointillé : ajustement dans le cadre d'un modèle unidimensionnel où l'empilement de billes est considéré comme un milieu homogène Fickien.



La reproductibilité qualitative des résultats expérimentaux obtenus avec les billes de verre, ainsi que l'ordre de grandeur satisfaisant que nous avons pu en déduire pour le coefficient de diffusion des iodures tendent ainsi à montrer que, imperfections géométriques et bruit d'expérience mis à part, notre dispositif expérimental fonctionne correctement.

5.3 Diffusion à travers les berlingots en inox

Suite aux tests effectués sur les billes de verre, nous avons procédé à des essais sur chacun des trois lots de berlingots. Deux épaisseurs d'échantillon ont été mises en oeuvre, d'environ 10 et 20 mm. Afin de pouvoir juger de la reproductibilité des résultats, chaque expérience a été faite 2 fois.

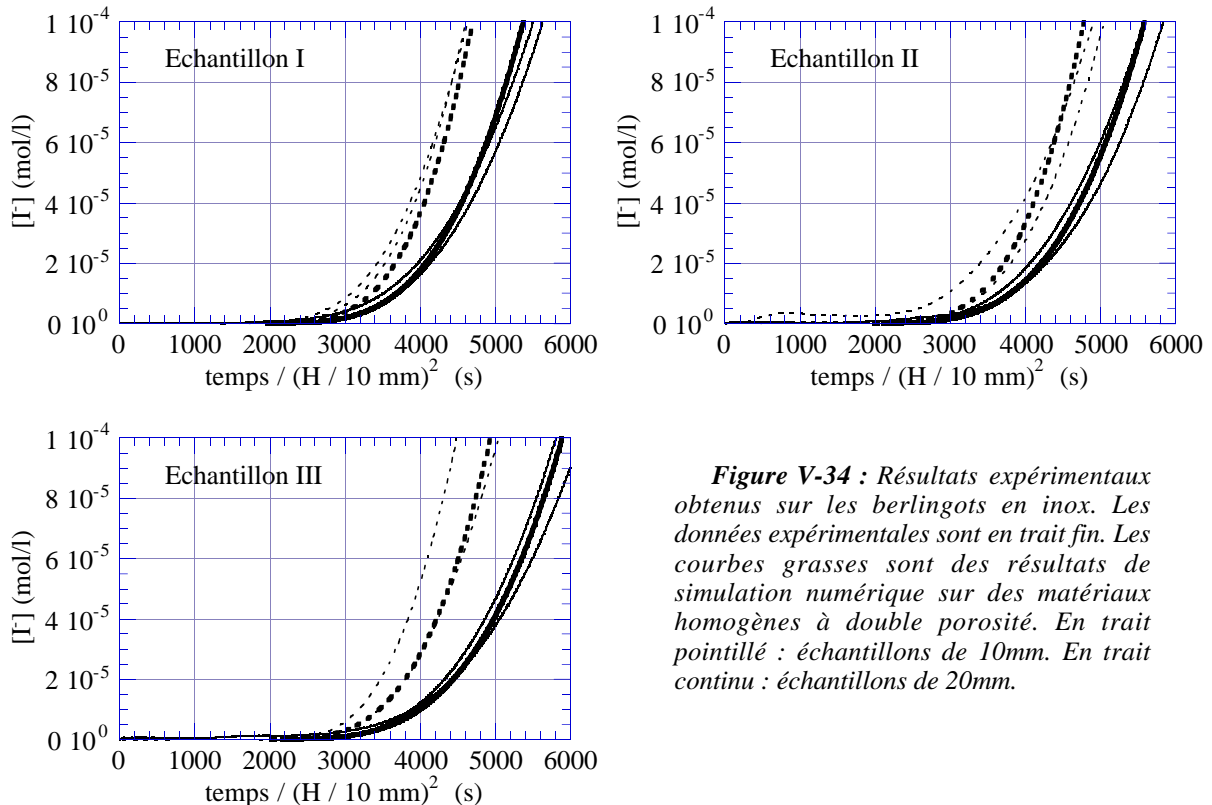


Figure V-34 : Résultats expérimentaux obtenus sur les berlingots en inox. Les données expérimentales sont en trait fin. Les courbes grasses sont des résultats de simulation numérique sur des matériaux homogènes à double porosité. En trait pointillé : échantillons de 10mm. En trait continu : échantillons de 20mm.

Les 12 courbes obtenues sont présentées dans la figure V-34, dans la limite des petits temps d'expérience. A nouveau, les axes des temps ont été renormalisés à l'aide de la distance -exprimée en *cm* - qui sépare le réservoir de iodures et la pastille active de l'électrode.

De même que pour les empilements de billes, les courbes ont un aspect très lisse et sont qualitativement reproductibles, ce qui laisse penser que les expériences se sont déroulées sans convection. Par rapport aux résultats du paragraphe précédent, de très nets décalages apparaissent ici entre les 'courbes à 1 *cm*' et les 'courbes à 2 *cm*', trop importants pour pouvoir être attribués à des problèmes de reproductibilité des mesures. Nous sommes ici en présence d'une réelle mise à mal de la loi d'échelle aux temps courts : la diffusion non-Fickienne à travers nos échantillons est donc mise en évidence.

Nous avons cherché à savoir si les décalages 1 *cm*-2 *cm* étaient compatibles avec les propriétés que nous connaissons de nos échantillons. Nous avons ainsi procédé à des simulations numériques unidimensionnelles des expériences. Les empilements de berlingots ont été modélisés par des matériaux homogènes obéissant aux lois macroscopiques de diffusion de Coats et Smith.

Dans ces simulations, nous avons imposé a priori :

- une porosité intra-grains de 20%
- une porosité inter-grains de 40%
- le coefficient de diffusion des iodures dans KNO_3 2 molal mesuré avec les billes de verre : $1.45 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$
- les temps caractéristiques d'échange par diffusion entre l'intérieur et l'extérieur des grains qui ont été déterminés lors des étapes de caractérisation.

Le seul paramètre ajustable que nous nous sommes autorisé a ainsi été la tortuosité propre à la porosité inter-grains. Les résultats de simulation exposés aux côtés des données expérimentales sur la figure précédente ont été obtenus pour une tortuosité de 1.6, valeur tout à fait plausible pour un empilement granulaire.

Aux bruit d'expérience près, les simulations rendent tout à fait compte, pour chaque échantillon, des décalages observés entre les paires de courbes expérimentales correspondant à chaque épaisseur.

Nous avons enfin voulu voir de quelle manière les expériences pouvaient se révéler sensibles au temps d'échange entre l'intérieur et l'extérieur des grains. Ci-dessous (Figure V-35), nous rassemblons sur la même figure les résultats de simulation.

Au plan théorique, les courbes à 1 *cm* restent très proches les unes des autres. Leur sensibilité au temps d'échange s'avère donc ici médiocre. Les maigres écarts qui apparaissent entre ces courbes sont par ailleurs trop faibles devant les erreurs de reproductibilité des expériences pour que nous puissions prétendre les observer sur nos données expérimentales.

Une sensibilité plus grande semble en revanche prédite pour les courbes à 2 *cm*. En outre, c'est pour cette épaisseur d'échantillon que nos résultats sont les plus reproductibles. Il nous semble ainsi pertinent de tenter d'observer l'effet de la variation du temps d'échange sur les données expérimentales relatives à cette épaisseur. Dans la figure ci-après, un léger décalage apparaît effectivement entre les courbes obtenues pour l'échantillon I et celles obtenues pour l'échantillon III. Ce décalage est légèrement plus

important que les erreurs de reproductibilité des expériences, et est du même ordre que le décalage prédit par les simulations.

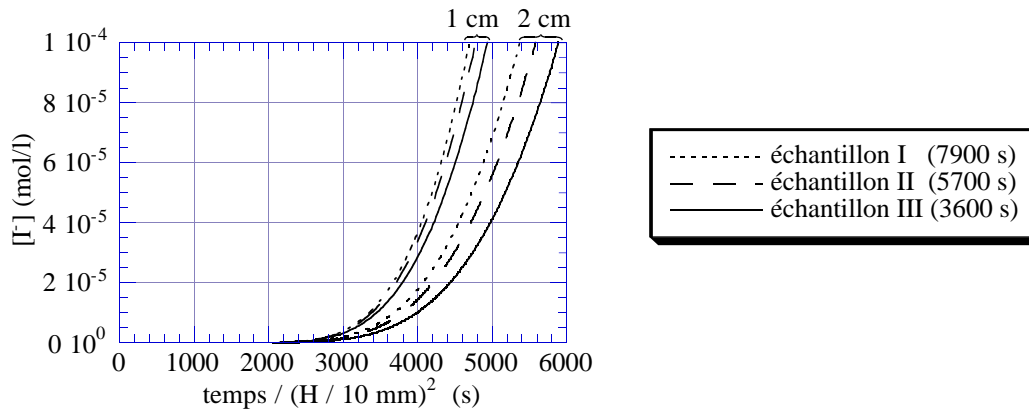


Figure V-35 : Simulation numérique des expériences avec les berlingots. Les 2 faisceaux de courbes correspondent chacun à une épaisseur d'échantillon différente (1 ou 2 cm). Dans la légende, les temps d'échange entre l'intérieur et l'extérieur des grains sont rappelés entre parenthèses.

La figure ci-dessous tend donc à fournir une preuve expérimentale de la sensibilité de l'expérience au temps d'échange. Néanmoins, la reproductibilité des mesures est encore trop médiocre et ne nous autoriserait pas ici à aller plus avant dans les interprétations.

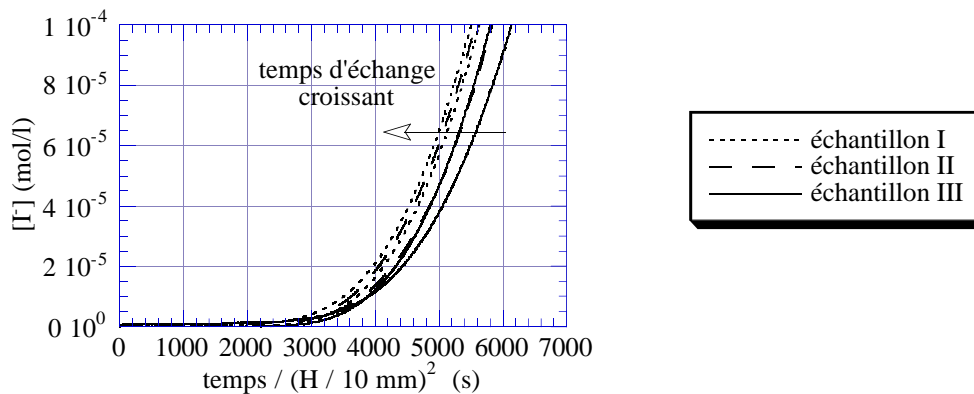


Figure V-36 : Diffusion aux temps courts à travers un empilement de berlingots. Résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons de 2cm.

6. Conclusion

Ce chapitre avait pour but d'examiner la faisabilité de la mesure d'effets non-Fickiens dans le cadre d'expériences macroscopiques de diffusion de traceur.

Nous avons en premier lieu pu construire des échantillons modèles possédant un 'effet de creux' d'origine purement géométrique suffisant pour pouvoir servir de matériaux 'test' lors des phases de développement d'expériences.

Nous avons également conçu un dispositif expérimental, inspiré de celui de Lever et al. (1985), qui, malgré toutes les imperfections inhérentes à sa qualité de premier prototype, s'est montré opérationnel, avec une sensibilité suffisante pour mettre en évidence -au moins qualitativement- l'effet de creux dans nos échantillons.

La faisabilité de ce type d'expériences est ainsi démontrée.

Une étape suivante de ce travail serait à présent d'améliorer le dispositif de sorte à gagner en reproductibilité de mesure et de rendre l'expérience quantitative. Plusieurs pistes peuvent déjà être envisagées.

En premier lieu, l'électrode sélective commerciale présente actuellement l'inconvénient d'avoir un fluide de remplissage qui s'écoule en permanence dans l'expérience. Il est certainement possible -même en restant dans les techniques électrochimiques- de repenser le dispositif de mesure de sorte à ne plus induire d'écoulement au voisinage du sommet de l'échantillon.

Ensuite, nous avons ici laissé libre le fluide du réservoir inférieur (c'est à dire, le fluide contenu dans le rotor). Cette liberté est ici pénalisante, car elle aggrave la vulnérabilité de l'expérience aux mouvements de convection thermique. Il serait donc intéressant d'étudier la possibilité de placer dans ce réservoir un gel ou un matériau poreux dont la faible perméabilité limiterait ces problèmes.

Enfin, toujours s'agissant des mouvements de convection, le choix du 'tout Téflon' -matériau plutôt isolant- n'est certainement pas le plus judicieux pour assurer l'uniformité du champ de température à travers le dispositif. L'utilisation de ce matériau, dont l'inertie chimique nous semble être une propriété importante à conserver, mais comme simple revêtement interne d'un dispositif métallique, pourrait être à envisager.

CONCLUSION

Notre travail avait pour but d'étudier le transport par diffusion en milieu poreux à des échelles de longueur proches de la taille des pores, dans le double objectif de mieux comprendre les mécanismes physiques du passage micro-macro, et de parfaire le cadre d'interprétation des expériences de gradient de champ pulsé en RMN.

Nous avons montré dans un premier temps comment il était possible de développer une approche descriptive du transport par diffusion en nous appuyant sur une expérience de pensée basée sur la diffusion de profils de concentration sinusoïdaux. Cette approche revient à étudier, dans l'espace réciproque, l'évolution temporelle du propagateur de diffusion $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ à vecteur d'onde \vec{q} fixé. Nous avons pu distinguer dans cette évolution au moins trois régimes de temps différents :

- un régime de temps courts, où la diffusion paraît non-confinée
- un régime de temps intermédiaires, où nous avons vu, par le biais du calcul des figures de dispersion dans divers systèmes simples, que $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ garde généralement un comportement proche d'une exponentielle. Ce régime renseigne sur le transport par diffusion dans le matériau à l'échelle de la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/q$.
- un régime asymptotique de temps longs, qui sonde d'autres échelles de longueur, et où le propagateur adopte, selon le cas périodique ou désordonné, un comportement monoexponentiel ou algébrique, qui renseignent d'une part tous deux sur les corrélations à deux points des parties connectées de l'espace poral, et, dans le cas algébrique, également sur la dimensionnalité de ces dernières.

En nous appuyant sur le régime pseudo-exponentiel des temps intermédiaires, nous avons construit et validé un mode de description du passage micro-macro continu dans les échelles de longueur, qui s'appuie sur un coefficient de diffusion $D(\vec{q})$ dépendant du vecteur d'onde. La mise en oeuvre de cet outil d'investigation dans des systèmes simples tels que des empilements de sphères pleines ou creuses, et des réseaux de boîtes ou de carrés, nous a permis d'entreprendre une classification des phénomènes qui apparaissent lors du changement d'échelle. Nous avons vu que trois phénomènes étaient détectés de manière très forte par la courbe $D(\vec{q})$:

- "l'interaction première" des molécules de traceur avec l'interface solide-pore lors de leur marche aléatoire.
- la différenciation, à l'échelle locale, des différentes zones du réseau poreux en pores plus ou moins 'actifs' ou 'paresseux' vis à vis du transport par diffusion aux grandes échelles de longueur.
- "l'effet de creux", effet de diffusion non-fickien dû au transport dans cet ensemble de pores de différents rôles, et qui se manifeste sur une gamme d'échelles de longueur qui peut empiéter plus ou moins sur le domaine des échelles macroscopiques.

La courbe $D(\vec{q})$ nous a permis de visualiser d'une manière continue dans les échelles de longueur, sur un même graphe, l'apparition successive de ces phénomènes lors du changement d'échelle, et d'avoir ainsi une vision du passage micro-macro certainement plus qualitative, mais également plus 'physique' et plus directe que celle donnée par les théories d'homogénéisation. Un résultat important de notre travail est de montrer, par le biais de la grande sensibilité que la courbe $D(\vec{q})$ semble avoir vis à vis de l'effet de creux, que l'effet 'Coats et Smith' de porosité 'stagnante', qui n'est souvent reconnu par les théories d'homogénéisation que dans certains cas particuliers extrêmes

de matériaux à double porosité, posséderait en fait une version 'molle', plus nuancée, susceptible d'être commune à la majorité des systèmes poreux.

La courbe $D(\bar{q})$ nous a enfin permis de mettre en évidence que dans les systèmes poreux, certaines échelles de longueur pertinentes, notamment à la bonne appréhension des phénomènes de transport, ne peuvent pas toutes être directement lues géométriquement sur une image du matériau. Nous avons en effet montré l'existence d'échelles de longueur 'cachées' (échelle Fickienne λ_3 du chapitre IV, et dans une moindre mesure, échelle λ_2), capitales vis à vis des phénomènes de diffusion, qui, bien qu'étant dans l'absolu entièrement dictées par la géométrie du système, ne peuvent être directement associées à des structures visibles du réseau poreux, et qu'il n'est possible de mettre en évidence que dans le cadre d'expériences dynamiques de transport.

Nous avons appliqué notre approche d'analyse temporelle du propagateur $\mathcal{G}(\bar{q}, t)$ à \bar{q} fixé au problème de l'interprétation des données expérimentales de gradient de champ pulsé en RMN. Vis à vis des méthodes usuelles de traitement des données, qui considèrent le comportement de $\mathcal{G}(\bar{q}, t)$ en fonction de \bar{q} à temps fixé, notre approche constitue une voie d'étude alternative, qui se montre complémentaire des autres méthodes essentiellement à deux niveaux :

- d'une part, en créant de nouvelles possibilités d'interprétations pour des jeux de données déjà exploités d'autre manière : ceci correspond typiquement à notre proposition d'observer en milieu désordonné les régimes temporels asymptotiques algébriques aux temps longs, là où sont traditionnellement recherchés les effets de diffraction et/ou les régimes de Porod en q^{-4} .

- d'autre part, en donnant un cadre d'exploitation à des données qui ne sont traditionnellement pas prises en compte : c'est ce que permet le calcul du coefficient de diffusion $D(\bar{q})$ à tous \bar{q} , qui sollicite toute la zone $0.1 \leq \mathcal{G}(\bar{q}, t) \leq 1$, alors que le plus traditionnel coefficient de diffusion dépendant du temps $D(t)$ ne s'intéresse lui qu'au voisinage immédiat du vecteur d'onde nul.

Plus généralement, notre travail nous a donné une meilleure compréhension globale du propagateur de diffusion, et nous a mis en mesure de proposer une ébauche de 'carte type de son contenu physique'. Nous pensons que dans l'état actuel des choses, où le traitement des données de gradient de champ pulsé ne possède que très peu de garde fous, la confrontation, sur une expérience donnée, de notre approche temporelle avec les approches classiques devrait permettre de gagner en qualité et en fiabilité d'interprétation.

A un plan beaucoup plus matériel, ce travail a été pour nous l'occasion de développer divers outils expérimentaux et de simulation :

Tout d'abord, un code de calcul dédié à l'étude du propagateur de diffusion en milieu périodique. Il nous a permis ici de calculer des figures de dispersion et les coefficients de diffusion $D(\bar{q})$, mais s'est montré également utile en annexe IV et au chapitre V pour tester des idées dans le cadre d'expériences de type 'diffusion de traceur' plus traditionnelles. Cet outil de calcul nous sera certainement encore d'une aide précieuse dans de futures études fondamentales liées à l'interprétation des expériences de RMN.

Nous avons également eu l'occasion, en cherchant à reproduire l'expérience de 'diffraction RMN' de Callaghan et al. (1991) sur des empilements de billes de verre,

d'approfondir l'aspect technique des expériences de gradient de champ pulsé. Nous espérons laisser ici en Annexe III l'essentiel des informations nécessaires pour les mener à bien.

Nous avons enfin travaillé à la conception d'un dispositif expérimental destiné à pousser une technique classique de diffusion de traceur dans ces possibilités extrêmes, de sorte à pouvoir par ce biais avoir accès à des régimes transitoires 'anormaux' de diffusion.

Nous désirons dans la suite poursuivre ce programme expérimental, afin dans un premier temps de corriger les imperfections du premier prototype présenté ici, puis surtout de mener des études expérimentales systématiques de régimes de diffusion non-Fickiens. Nous pensons en effet que ces régimes, qui correspondent à une manifestation de "l'effet de creux", sont reliés à l'organisation de la porosité du matériau de manière plus riche que la simple tortuosité et ont beaucoup à nous apprendre sur le transport par diffusion dans les systèmes poreux à des échelles proches de leurs hétérogénéités structurales.

En ce qui concerne le coefficient de diffusion $D(\vec{q})$, il est en revanche difficile de dire, hormis son application à l'interprétation des expériences de RMN, quelle sera sa pérennité dans l'étude théorique du passage micro-macro. Cet outil, développé ici sur des bases très qualitatives afin de disposer d'un premier moyen -même grossier- d'observer ce phénomène de manière continue dans les échelles de longueur, s'est montré satisfaisant pour notre travail de défrichage de l'analyse temporelle. Il est par contre possible que des études plus approfondies du changement d'échelle demanderont de s'intéresser à des informations plus fines, et que de nouveaux type de descripteurs plus performants devront ainsi être définis.

Au terme de ce manuscrit, quelques questions restent enfin ouvertes. Il nous a paru que l'effet de creux, que nous détectons ici comme omniprésent (au moins dans sa version 'molle'), semblait échapper aux théories d'homogénéisation, et que ces dernières présentaient, dans les équations de transport macroscopiques qu'elles proposent, certaines rigidités mathématiques qui les empêchent d'épouser pleinement le comportement du système auxquelles elles cherchent à s'appliquer (cf. problème du développement à l'ordre 2 en q de la pondération de la bande fondamentale du réseau de sphères creuses en Annexe IV). Aussi, il pourrait être intéressant dans le futur, dans le but d'une meilleure connaissance des outils théoriques du passage micro-macro, de mener un travail destiné à comprendre l'origine de ces problèmes.

Enfin, la carte du propagateur de diffusion que nous avons tenté d'ébaucher comporte encore de nombreux 'trous'. En particulier, même pour les matériaux très simples auxquels nous nous sommes restreints, nous disposons encore de très peu d'information sur le comportement de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ du côté des échelles macroscopiques, entre le régime pseudo-exponentiel et le régime asymptotique des temps longs. Nous pensons que dans l'avenir, il sera possible de dévoiler en ce lieu des possibilités de comportements au moins aussi riches que celles déjà mises à jour aujourd'hui.

ANNEXE I-A

Compléments du chapitre I Aspects géométriques

- Caractérisation expérimentale des milieux poreux
 - Méthodes de modélisation des milieux poreux
- *Propriétés stéréologiques des distributions de cordes.*
Définition des x -cordes 2D

1. Moyens courants de caractérisation expérimentale

Nous présentons ici les techniques de caractérisation des milieux poreux mentionnées au chapitre I.

1.1 Mesure 'brute' de porosité

Les méthodes qui suivent consistent à sonder la porosité connectée en y introduisant de manière massive un gaz ou un liquide.

1.1.1 La pycnométrie à l'Hélium

Cette technique permet avant tout de mesurer le volume d'un matériau. Elle utilise une détente isotherme d'Hélium, à température ambiante, dans le dispositif suivant :

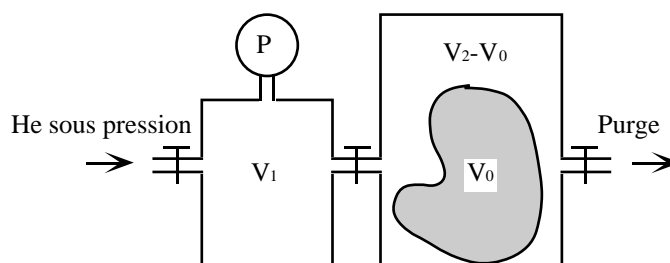


Figure AI-A-1 : Schéma de principe du pycnomètre à Hélium

Préliminairement à l'expérience, un volume V_0 inconnu de matériau est placé dans le réservoir de droite, et les 2 réservoirs sont 'rincés' plusieurs fois à l'hélium. Le robinet central étant fermé entre les deux réservoirs, une surpression P_i d'Hélium est appliquée dans le réservoir V_1 . Le robinet est alors ouvert (purge et robinet d'Hélium fermés), et la pression d'Hélium atteint dans les réservoirs une valeur d'équilibre :

$$P_f = P_i \frac{V_1}{V_1 + V_2 - V_0} \quad (\text{AI-A-1})$$

Elle permet de remonter au volume de l'échantillon avec une précision relative de l'ordre de 0.1% du volume V_0 . Quand l'échantillon est poreux, la mesure donne le volume de l'échantillon privé de sa porosité accessible à l'Hélium. En travaillant avec un échantillon de volume externe connu à l'avance, nous pouvons ainsi mesurer sa "porosité connectée pour l'Hélium".

1.1.2 La porosimétrie par pesée

Cette méthode plus rustique utilise la possibilité de saturer le réseau poreux par un liquide qui le mouille. Le matériau est pesé sec, puis saturé, et la différence fournit le volume poreux connecté. Les mesures sont en général beaucoup moins précises que la porosimétrie à l'hélium, à cause du film liquide qui ne manque pas de suinter à la surface du matériau, et qui participe à la pesée sans faire pour autant réellement partie

de la porosité. Il est de plus très délicat de saturer un matériau en étant absolument certain qu'il ne reste pas de 'bulles d'air' coincées à l'intérieur .

1.1.3 La porosimétrie au Mercure

Son dispositif est le suivant :

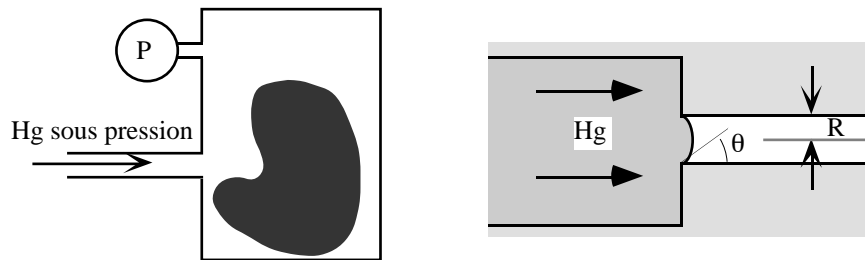


Figure AI-A-2 : Principe du porosimètre à Mercure

L'échantillon poreux étant enfermé dans une enceinte rigide, le mercure est introduit sous pression, et on enregistre, en fonction de la pression appliquée, le volume $V_{Hg}(P)$ de mercure qui a pénétré dans l'enceinte. L'interprétation de cette expérience se base sur un modèle de pores cylindriques. Du fait de sa tension superficielle et de sa non-mouillabilité, le mercure ne peut envahir un pore de rayon R qu'à la seule condition que la pression appliquée soit supérieure à une pression seuil :

$$P = \frac{2\sigma \cos \theta}{R} \quad (\text{loi de Laplace}) \quad (\text{AI-A-2})$$

avec σ la tension superficielle du mercure, et θ l'angle de contact entre le ménisque de mercure et la paroi du pore. La dérivée de la courbe $V_{Hg}(P)$ d'intrusion par rapport au rayon via la loi de Laplace est interprétée en terme de 'distribution volumique de taille de pore'.

Les principales difficultés de cette technique sont :

- son cadre d'interprétation relativement simpliste. L'hypothèse de pore cylindrique est fautive en général, et en absence de meilleur modèle sur la forme des pores, le rayon qu'on en tire doit au mieux être considéré comme un ordre de grandeur.

- elle est biaisée par les effets de connectivité des pores. Des pores de 'grosse taille' peuvent en particulier n'être accessibles que via des pores de taille inférieure, et ainsi être confondus avec ces derniers lors de l'analyse des résultats (effet bouteille d'encre). Ces gros pores sont également des lieux de rétention de mercure une fois la pression relâchée. Un cycle montée-descente en pression présente donc souvent une hystérésis sur le volume de mercure introduit.

- lorsqu'il s'agit de mesurer des porosités inférieures au micron, les pressions nécessaires deviennent rapidement de l'ordre de quelques dizaines de bars (jusqu'à 200 bars pour un pore de 60nm de diamètre), et outre les problèmes d'endommagement du

réseau poreux, la compressibilité de l'échantillon peut également être sollicitée et biaiser les résultats.

Certains auteurs ont tenté d'élaborer des modèles visant à comprendre et corriger les différents types d'artefacts, en particulier ceux liés à l'effet bouteille d'encre (voir la revue de Sahimi, 1995, Renault, 1988, Zgrablich et al., 1991, Xu et al., 1997a, 1997b), essentiellement sur la base de modèles de percolation. En dehors de ces tentatives, la vision la plus communément admise est que la porosimétrie au mercure a plus tendance à mesurer la taille des restrictions entre les diverses cavités du réseau poreux, qu'une réelle 'taille de pore'. Enfin, Renault (1988), plus pragmatique, préconise plutôt de ne pas chercher à interpréter les courbes d'intrusion de manière quantitative, mais uniquement de les considérer dans leur globalité comme des signatures des matériaux pouvant au besoin être confrontées entre elles.

1.2 Méthodes thermodynamiques

Un fluide enfermé dans des cavités de taille inférieure à 100nm voit son comportement modifié, d'une part à cause du confinement lui-même, et d'autre part à cause des interactions pouvant être développées avec l'interface qui ne peuvent alors plus être négligées. Les effets rencontrés vont de la simple adsorption où une quantité significative de fluide se densifie sur les parois des pores, à la modification profonde du diagramme de phase de ce fluide.

Diverses techniques mettent ces phénomènes à profit pour sonder les pores sub-microniques.

1.2.1 Isothermes d'adsorption-désorption gazeuse

Voici un principe de dispositif expérimental, inspiré de l'appareil d'adsorption en continu de Rouquérol et Davy (1978).

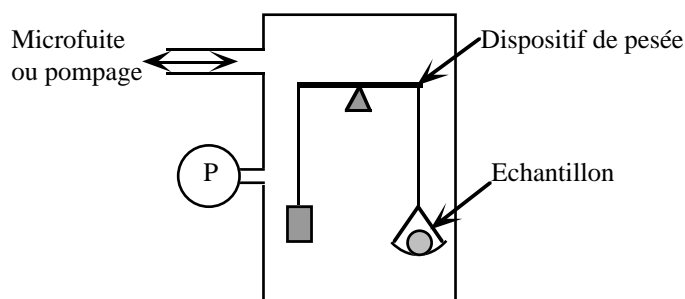


Figure AI-A-3 : Schéma de principe d'un appareil d'adsorption en continu.

L'échantillon est placé dans une enceinte hermétique, où il est au préalable dégazé par pompage et chauffage. Une température de travail est alors imposée à l'ensemble du dispositif, et un gaz choisi à l'avance est progressivement introduit dans l'enceinte, depuis la pression nulle, jusqu'à sa pression P_0 de vapeur saturante. En général, le gaz va d'abord s'adsorber, puis condenser dans l'échantillon avant que la pression P_0 ne soit atteinte. Il en résulte une prise de masse au niveau de l'échantillon qui est suivie continûment par pesée. La courbe de prise de masse en fonction du rapport P/P_0 est

appelée isotherme d'adsorption. La pression peut ensuite être abaissée : l'échantillon perd en masse, et on obtient alors l'isotherme de désorption.

• adsorption

Pendant les premiers temps de l'expérience, le gaz interagit avec les parois des pores par interactions de type dipôlares électriques et/ou Van der Waals. Essentiellement 2 cas de figure peuvent se présenter selon le gaz :

I : les interactions gaz-surface sont plus fortes que les interactions gaz-gaz : le gaz forme une couche adsorbée à la surface des pores.

II : les interactions gaz-gaz sont plus fortes que les interactions gaz-solide (Ceci peut se produire pour un gaz non-polaire et fortement polarisable) : les molécules de gaz préfèrent se regrouper par paquets dans les zones interfaciales de forte courbure (Pellenq et al., 2000).

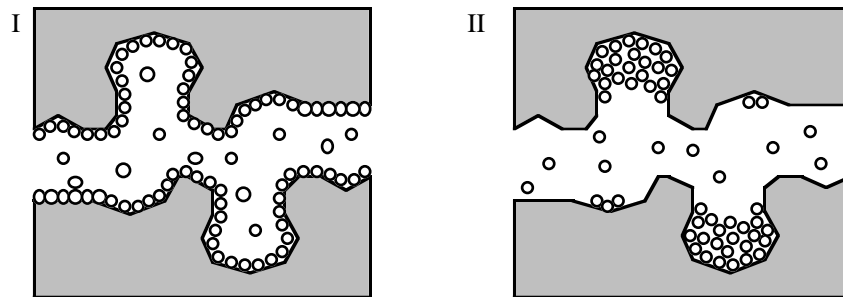


Figure AI-A-4 : Les deux cas de figures extrêmes en adsorption.

Un choix judicieux du gaz permet de se placer dans la situation I, et l'adsorption peut alors être utilisée pour mesurer la surface spécifique. Trois principaux modèles sont rencontrés dans la littérature pour décrire ce phénomène :

L'isotherme de Langmuir

L'interface est supposé tapissé d'un certain nombre de sites indépendants pouvant chacun accueillir une seule molécule de gaz. Le fait de s'adsorber sur un de ces sites représente pour la molécule un gain énergétique E_A . Un calcul simple de physique statistique fournit le nombre moyen de molécules adsorbées par site en fonction de la pression de gaz à l'extérieur du matériau :

$$\langle N \rangle = \frac{\lambda^3 P / (kT) e^{\frac{E_A}{kT}}}{1 + \lambda^3 P / (kT) e^{\frac{E_A}{kT}}} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}} \quad (\text{AI-A-3})$$

avec k la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, et m la masse d'une molécule de gaz.

L'isotherme BET (Brunauer et al., 1938)

Similaire au modèle de Langmuir, il offre la possibilité pour chaque site d'adsorber plusieurs molécules par dessus la première, avec pour chaque nouvelle molécule un gain énergétique $E_B < E_A$ que l'on suppose égal à la chaleur de liquéfaction, à savoir que :

$$P_0 = \frac{kT}{\lambda^3} e^{-\frac{E_B}{kT}} \quad (\text{AI-A-4})$$

Le nombre moyen de molécules par site devient alors :

$$\langle N \rangle = \frac{Cx}{(1-x)[1+(C-1)x]} \quad \text{avec } x = \frac{P}{P_0} \text{ et } C = e^{\frac{E_A-E_B}{kT}} \quad (\text{AI-A-5})$$

L'isotherme de Freundlich (Cranck, 1956)

Il relie le nombre de molécules adsorbées par unité de surface et la pression du gaz par une loi de puissance :

$$\langle N \rangle = Cste \left(\frac{P}{P_0} \right)^\alpha \quad \text{avec } \alpha \text{ proche de } 0.5 \quad (\text{AI-A-6})$$

Cette approche purement empirique ne s'appuie sur aucun fondement théorique particulier. On la rencontre cependant souvent dans la littérature car elle permet d'ajuster le début des courbes d'adsorption, aussi bien pour des gaz qu'en phase aqueuse pour des ions.

Les déterminations de surface spécifique à partir des courbes d'adsorption utilisent presque exclusivement la théorie BET. Celle-ci ne fournit alors qu'un nombre de sites d'adsorption dans l'échantillon. Il faut ensuite faire 'ab initio' une estimation de la densité de sites d'adsorption par unité de surface pour en déduire la surface spécifique. D'une manière générale, seule la portion de courbe entre $0.05 P_0$ et $0.5 P_0$ est prise en compte.

• Transition capillaire et désorption

Les principaux effets du confinement sur la transition liquide-vapeur d'un gaz sont les suivants (Pellenq et al., 2001) :

- dans le diagramme de phase en pression et température, la ligne de transition est décalée vers les basses pressions
- la température critique est abaissée
- le confinement stabilise les formes métastables du gaz et rend ainsi visible les effets d'hystérésis

Dans un modèle de pores cylindriques, on définit alors pour un gaz et une température donnés un rayon critique de pore R_c (Figure AI-A-5). En dessous de cette taille, la température critique est inférieure à la température de travail, et le cycle adsorption-désorption est parfaitement réversible. Au dessus de cette taille, la température critique est supérieure à la température de travail : les pores connaissent lors du cycle adsorption-désorption une transition de phase du type liquide-vapeur, avec

un hystérésis d'autant plus fort que le pore est gros, et avec création d'une interface entre une phase 'gaz confiné' et une phase 'liquide confiné'. Ces deux phases ont en général des caractéristiques différentes des phases gaz et liquide conventionnelles, en particulier en ce qui concerne leur densité, leur coefficient de compressibilité, et plus généralement l'ordonnement et la dynamique des molécules de fluides.

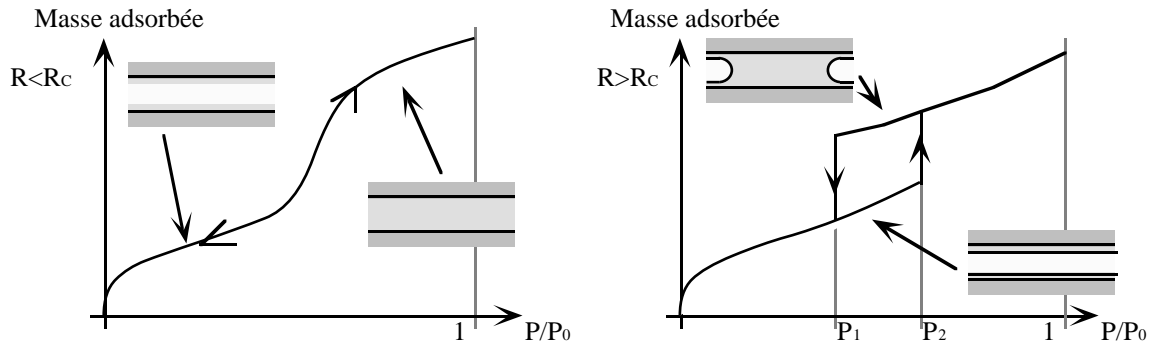
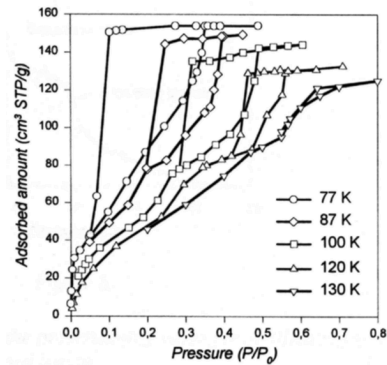


Figure AI-A-5 : A gauche : isotherme d'adsorption en dessous du rayon critique. A droite : isotherme pour un pore de taille supérieure au rayon critique.

Figure AI-A-6 : Simulation numérique à diverses températures de cycles adsorption-désorption d'Argon dans une silice poreuse (d'après Pellenq et al., 2001). La taille typique des pores, obtenue par distribution de μ -cordes, est de 36Å. L'amincissement et le décalage progressif de l'hysteresis vers la droite lorsque la température augmente illustrent clairement les aspects thermodynamiques de la transition capillaire -avec en particulier un hystérésis qui disparaît lorsque la température dépasse la température critique pour la taille des pores considérés-



La méthode BJH (Barrett et al., 1951) propose d'extraire une distribution de taille de pores à partir de la courbe de désorption. La pression à laquelle la descente de l'hystérésis se produit dans un pore cylindrique de rayon R est supposée imposée par la stabilité thermo-mécanique des ménisques qui ferment ce pore selon :

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) = -\frac{2\sigma V_m}{NkT} \frac{1}{R} \quad (\text{équation de Kelvin-Laplace}) \quad (\text{AI-A-7})$$

avec σ la tension superficielle de l'interface, V_m le volume molaire de la phase 'liquide', et N le nombre d'Avogadro. Cette expression permet, d'exprimer la courbe de désorption en fonction d'un rayon de pore plutôt qu'en fonction de la pression. Comme dans le cas de la porosimétrie au mercure, la distribution de taille est obtenue par dérivée de cette courbe.

Remarques

- Cette méthode suppose d'une part que l'hystérésis dans chaque pore est parfaitement carré, c'est à dire, que le pore soit complètement vide avant la condensation capillaire, et complètement plein d'un liquide incompressible après, et d'autre part que la tension superficielle des interfaces ne dépend pas de leur courbure. Aux échelles auxquelles nous travaillons, aucune de ces hypothèses n'est vraie, et de nombreuses corrections doivent être appliquées à l'isotherme de désorption avant de le traiter (Gmira, 1999, Baroghel-Bouny et Chaussadent, 1993).

- Un examen approfondi des calculs sous-jacent à l'établissement de l'équation de Kelvin-Laplace montre que dans ce modèle, dès que des pores suffisamment petits sont concernés, la pression dans la phase liquide devient négative. Il s'agit là d'une incohérence physique souvent non-mentionnée de l'approche BJH.

- L'hypothèse centrale reste l'existence d'un hystérésis, et la méthode BJH est complètement aveugle pour les pores de taille inférieure à R_c . Dans la distribution de taille de pores, ces petits pores donnent lieu à un pic-artefact qui apparaît pour la taille de pore correspondant au rayon critique.

- Tout comme dans la porosimétrie au mercure, cette méthode est invasive et est donc sensible à la connectivité du matériau poreux. L'effet bouteille d'encre peut s'ajouter à l'effet d'hystérésis thermodynamique, et compliquer l'interprétation des résultats.

Des approches plus modernes (Pellenq, 1998, Pellenq et al., 2001) tentent actuellement d'établir un diagramme de phase complet pour les gaz en milieu confiné, de sorte à intégrer les aspects adsorption, condensation capillaire, désorption, compressibilité des phases et dépendance en température des courbes d'isotherme dans une seule théorie unifiée* .

1.2.2 Thermoporométrie

Cette technique utilise le fait que la température de fusion d'un cristal est d'autant plus basse que le cristal est petit. Ce phénomène est régi par la loi de Gibbs-Thompson (Strange et Rahman, 1993) :

$$T = T_{bulk} - \frac{4\sigma T_{bulk}}{\rho \Delta H_f} \frac{1}{x} \quad (\text{AI-A-8})$$

avec σ la tension superficielle de l'interface solide-liquide, ρ la densité du solide, ΔH_f l'enthalpie de fusion, T_{bulk} la température de fusion sur des cristaux de grosse taille, et x la taille du cristal. Cette loi semble devoir perdurer pour un fluide confiné dans un pore de taille x , sous la forme :

$$T = T_{bulk} - \frac{Cste}{x} \quad (\text{AI-A-9})$$

à la différence que la constante qui intervient fait également intervenir les propriétés de mouillage du fluide sur l'interface, et que la transition s'effectue avec un hystérésis. Deux techniques différentes tirent partie de ce phénomène pour mesurer des

* A l'heure où nous bouclons le présent manuscrit, nous apprenons en fait que des éléments récents viendraient remettre en cause la notion même de transition de phase en milieu désordonné, et relanceraient le débat sur la thermodynamique des fluides confinés dans de tels systèmes.

distributions de taille de pore dans des matériaux préalablement saturés d'un liquide d'étude.

L'analyse calorimétrique du changement de phase liquide-solide de l'eau dans un milieu poreux (Brun et al., 1977 cité par Chaussadent et al., 1997), qui consiste à mesurer au cours de cycles refroidissement-chauffage la quantité d'énergie absorbée ou dégagée par le système matériau-liquide en fonction de la température. Tout pic dans ces courbes est caractéristique d'une transition de phase du premier ordre (avec chaleur latente). La position d'un pic en température est transformée en taille de pore, et l'intensité du pic en quantité de pores à cette taille là. Avec cette technique, Chaussadent et al., (1997) ont retrouvé avec de l'eau dans des silices poreuses des tailles de pores identiques aux tailles de pore BJH dans la gamme 2-30 nm.

La thermoporométrie assistée par Résonance Magnétique Nucléaire (Strange et al., 1993, Coussot, 1998), dans laquelle la RMN est utilisée pour effectuer à tout moment du cycle refroidissement-chauffage un dosage de la quantité de fluide qui se trouve encore sous forme liquide. Strange et al., (1993) ont comparé avec succès des distributions de taille de pores mesurées avec du cyclohexane dans des silices poreuses avec des résultats d'adsorption gazeuse entre quelques Å et 100nm.

Malgré l'extrême rapidité de ces méthodes (3h d'expérience pour un matériau donné) comparée à l'adsorption gazeuse (de quelques jours à quelques mois), la thermoporométrie semble rester actuellement une technique plus marginale, sans doute en raison de la sophistication du matériel qu'elle nécessite.

1.3 Diffraction de rayonnement

1.3.1 Principes

Cette technique, qui peut utiliser différentes sources de rayonnement cohérent (Rayons X, Neutrons, Laser) est largement répandue pour l'étude structurale de la matière cristalline et /ou désordonnée.

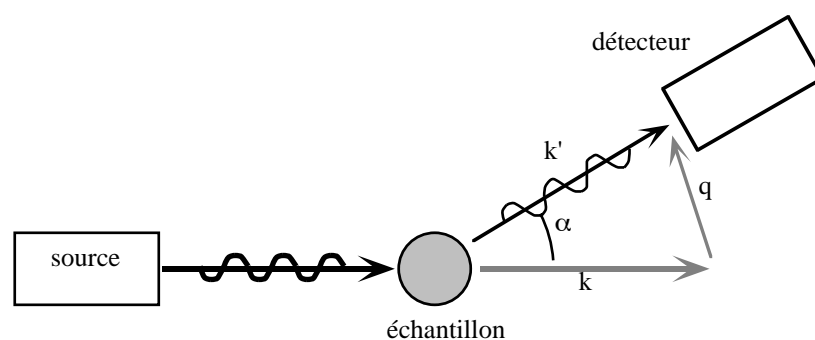


Figure AI-A-7 : Principe d'une expérience de diffusion de rayonnement

Elle consiste à envoyer un faisceau de rayonnement monochromatique cohérent sur un échantillon du matériau étudié (Guinier et Fournet, 1955). En général, l'essentiel de ce rayonnement traverse l'échantillon en ligne droite, en pouvant éventuellement être légèrement absorbé. Néanmoins, une faible partie de celui-ci, en interagissant avec la matière, est renvoyée de manière élastique, c'est à dire, avec la même longueur d'onde,

dans d'autres directions. Le vecteur d'onde du faisceau incident étant noté \vec{k} , et le vecteur d'onde du faisceau renvoyé \vec{k}' , on définit le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$. Lorsque la longueur d'onde $\lambda = 2\pi/q$ est grande devant les distances interatomiques, l'intensité diffusée (après quelques premiers traitements destinés à soustraire le bruit de fond incohérent) dépend essentiellement de la géométrie interne du matériau et du vecteur de diffusion selon :

$$I(\vec{q}) = Cste \int_{\vec{r}} \phi_2^S(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}^3 \quad (\text{AI-A-10})$$

La constante en préfacteur peut être déterminée précisément à partir des paramètres expérimentaux. La diffusion de rayonnement fournit ainsi une mesure directe de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation matière-matière à deux points. Hormis certains cas particuliers de systèmes suffisamment transparents qui autorisent l'utilisation de lumière dans la gamme IR-visible-UV (suspensions colloïdales), la plupart des milieux poreux sont opaques, et leur étude recourt en général aux RX et aux neutrons. La longueur d'onde du faisceau incident est alors de l'ordre de 1Å.

C'est pourquoi l'étude des milieux poreux se focalise sur les méthodes dites 'de petits angles', qui s'intéressent exclusivement à l'intensité diffusée au voisinage du faisceau transmis. C'est en effet le seul endroit où le vecteur de diffusion est suffisamment petit pour sonder des échelles supérieures à l'Å. C'est essentiellement la difficulté technique de recueillir une diffusion très faible à proximité d'un faisceau transmis très intense qui fixe le maximum d'échelle sondée à quelques 100 nm, distance qui correspond typiquement à une déviation de faisceau de quelques dixièmes de degré.

1.3.2 Interprétations

La diffusion de rayonnement est en théorie adaptée à l'étude des matériaux anisotropes. Elle est cependant moins coûteuse pour les matériaux isotropes, pour lesquels l'intensité diffusée ne dépend que de la norme du vecteur de diffusion : on peut alors se contenter de ne recueillir l'intensité diffractée que le long d'une seule direction perpendiculaire au faisceau transmis. L'information récupérée est une information tronquée, car privée de la zone des très petits et des très grands vecteurs d'onde. Il est donc délicat de chercher à la rétablir dans l'espace direct par transformation de Fourier inverse. Les premières interprétations se font ainsi dans l'espace réciproque, où certaines caractéristiques du matériau sont accessibles directement.

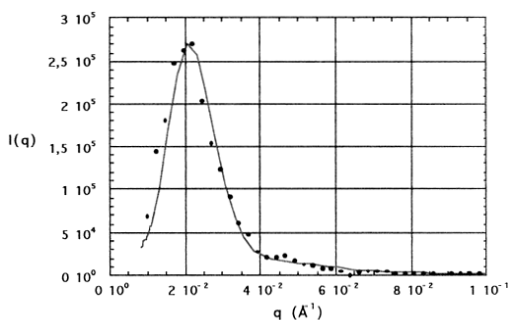


Figure AI-A-8 : Spectre de diffusion aux petits angles d'un verre de Vycor. Le pic traduit une forte corrélation du matériau pour une distance de 150Å. Il s'agit en fait de la somme de la 'taille' des pores et de l'épaisseur des parois solides. D'après Levitz et al., (1996).

La présence de maxima dans cette courbe est en général signe de fortes corrélations dans le matériau à la longueur d'onde correspondante. Le comportement 'aux grands q ' de l'intensité diffractée renseigne quand à lui sur les propriétés de l'interface du matériau.

- Pour un matériau à interface suffisamment régulière, on observe le comportement :

$$I(q) = Cste q^{-4} \quad (\text{loi de Debye-Porod}) \quad (\text{AI-A-11})$$

Ce comportement est un héritage direct de la dérivée à l'origine de la fonction de corrélation à deux points. La notion de 'grands q ' fait ici référence aux longueurs d'onde petites devant le rayon de courbure de l'interface. La valeur de la constante qui intervient dans cette relation donne, une fois combinée à d'autres paramètres expérimentaux, une mesure de la surface spécifique.

- Pour un matériau fractal de masse de dimension fractale $d_f < 3$:

$$I(q) = Cste q^{-d_f} \quad (\text{AI-A-12})$$

- Pour un matériau fractal de surface de dimension fractale $d_s > 2$:

$$I(q) = Cste q^{d_s-6} \quad (\text{AI-A-13})$$

Rappelons que cette notion de grand q possède ici une limite supérieure : celle où la longueur d'onde qui correspond à q commence à avoisiner l'échelle atomique. Pellenq et al. (2000) ont en particulier montré qu'il était possible de voir apparaître dans un verre de Vycor des pentes en $q^{-3.5}$ alors même que ce matériau n'a rien de fractal, simplement parce que pour ce matériau la technique de diffraction devient sensible à la rugosité atomique des interfaces.

1.4 Analyse d'image

Cette technique (Serra, 1982, Coster et Chermant, 1985) a pu se développer cette dernière décennie grâce à la généralisation de l'informatique et a certainement révolutionné la microscopie en en faisant une technique d'analyse quantitative.

L'observation d'un matériau poreux se fait en général sur coupe mince ou sur section polie. L'échantillon est au préalable imprégné d'une résine qui, convenablement choisie et une fois durcie, garantit la bonne tenue du matériau lors des découpes et polissages ultérieurs en même temps qu'un contraste satisfaisant entre les pores et la matière lors de l'observation au microscope. La préparation choisie dépend de la technique de microscopie utilisée. Si les sections polies suffisent à la microscopie optique et au Microscope Électronique à Balayage (MEB), les coupes minces sont absolument nécessaires pour une étude au Microscope Électronique à Transmission (MET).

Les images obtenues, une fois digitalisées, qu'elles soient en couleurs ou en niveaux de gris, demandent à subir un premier traitement informatique dit 'de segmentation' destiné à discriminer les régions solides des régions poreuses : la binarisation. Cette étape qui n'est toujours pas sortie de l'aire du bricolage est certainement la plus délicate et la plus déterminante dans un processus d'analyse d'image, car de la qualité de celle-ci dépend toute analyse quantitative de l'image binarisée.

L'imagerie bidimensionnelle est le terrain de prédilection d'application des résultats de stéréologie. Au moins dans le cas d'un matériau désordonné et isotrope, un grand nombre d'informations géométriques peuvent y être relevées qui gardent un véritable sens dans la troisième dimension (cf. chapitre I) :

- porosité
- surface spécifique
- courbure moyenne d'interface
- fonctions de corrélation volume volume à 2 et 3 points
- distributions de cordes (voir partie 3 de la présente annexe)

Nous ne développerons pas le calcul pratique de ces divers descripteurs 2D. Soulignons seulement qu'il constitue à lui seul un art rendu difficile par la nature discrète de l'image informatisée (Eins, 1990, Coker et Torquato, 1995b) et par la gestion des bords de l'image (Vogel, 1997, Oldmixon et al, 1994).

1.5 L'imagerie tridimensionnelle

La caractérisation géométrique des matériaux par analyse d'image, bien que rendue très puissante grâce à la stéréologie en ce qui concerne les matériaux isotropes, trouve rapidement ses limites. D'une part, pour des matériaux anisotropes, pratiquement toutes les relations stéréologiques s'effondrent (hormis celle reliant les porosités 1D, 2D et 3D). D'autre part, même pour un matériau isotrope, les propriétés de connectivité ne peuvent se lire de manière certaine qu'en 3D. Le recours à l'imagerie tridimensionnelle, lorsqu'il est possible, est une manière de répondre au problème.

1.5.1 Les reconstructions expérimentales à partir de coupes 2D

Une méthode simple, née bien avant les techniques d'imagerie 3D proprement dites, consiste à effectuer un découpage méthodique de l'échantillon étudié. Dans la technique des **coupes sériées**, le matériau est observé par microscopie dans toute une série de plans parallèles et resserrés entre eux. De Hoff et al (1972) y avaient déjà vu un moyen d'accès aux informations topologiques 3D, et avaient dérivé au niveau purement conceptuel un algorithme permettant d'établir un graphe du réseau poreux 3D par une méthode de comparaison systématique des paires de coupes successives.

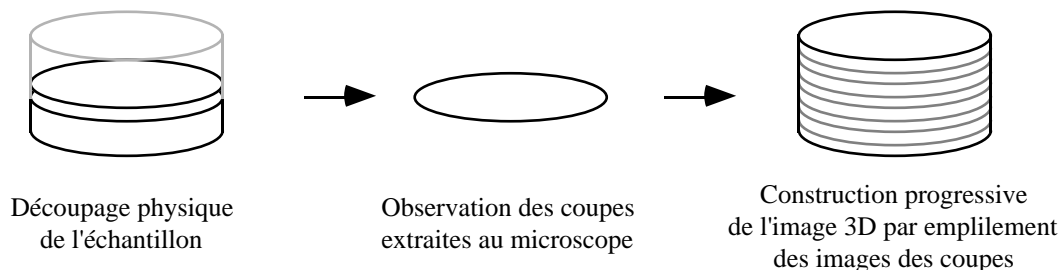


Figure AI-A-9 : Les 3 étapes de l'imagerie 3D par coupes sériées

Cousin (1996) a fait une revue d'études de matériaux réalisées entre 1982 et 1991 par coupes sériées. Les matériaux concernés étaient essentiellement du grès, et plus

anecdotiquement, des sols argileux, une pâte de ciment et une céramique ZnO . Le but était, par la biais de la construction du graphe du réseau, l'étude de la topologie et/ou des propriétés de transport du milieu étudié, ainsi que le calcul de grandeurs morphologiques directement en 3D. Dans le travail de Cousin (1996), un échantillon cylindrique de sol de Beauce de 7cm de diamètre et de 2,4cm d'épaisseur a été inclus dans une résine, puis a subi une série de polissages-prise de vue au microscope optique permettant de descendre régulièrement en profondeur dans celui-ci. 233 coupes ont été réalisées pour obtenir une image 3D avec une résolution de 100 microns. Cette image a ensuite servi à calculer numériquement des propriétés de transport gazeux par diffusion, et à comparer celles-ci avec succès à des mesures expérimentales.

Ce travail présente cependant un caractère exceptionnel de part le nombre de coupes réalisées. En fait, dans la revue de Cousin (1996), rares sont les études qui utilisent plus de 50 coupes. Les études de ce type sont en effet très lourdes de mise en oeuvre, car le travail de coupes et de prises de vues se fait essentiellement à la main.

La **microscopie confocale** (Rautureau, 1993) épargne la nécessité d'effectuer de réelles coupes dans le matériau à étudier. Cette méthode, basée sur le principe du microscope optique, consiste à jouer simultanément sur le moyen d'éclairage du matériau et sur la profondeur de champ du microscope pour n'observer le matériau que dans un seul plan dont on peut faire varier la position en hauteur. Dans des études sur du tuffeau et sur une pâte de ciment Portland, Rautureau a obtenu une résolution verticale de 40 microns. Il va sans dire que cette technique est principalement dédiée aux matériaux translucides et à l'étude de la rugosité et/ou de la porosité de surface sur des matériaux opaques, et qu'elle est inadaptée à toute étude d'un échantillon 'dans la masse'.

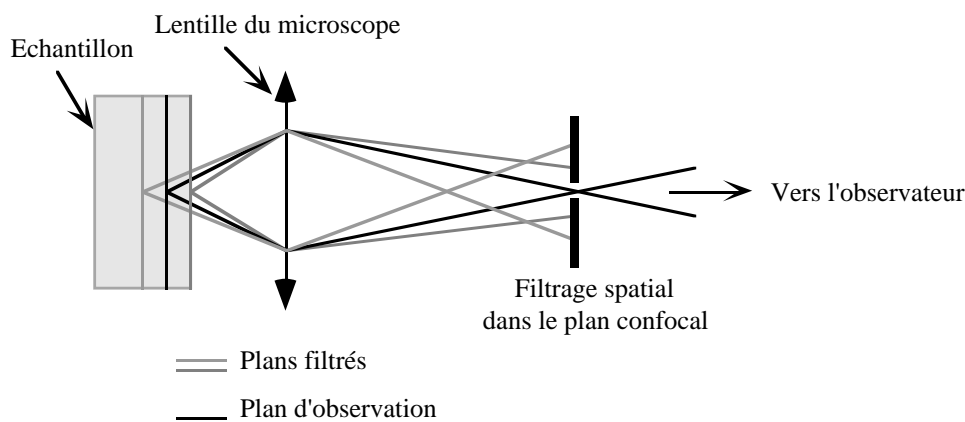


Figure AI-A-10 : Principe du microscope confocal (d'après Rautureau et al., 1993)

1.5.2 La tomographie tridimensionnelle

La tomographie X, connue dans le domaine médical sous le nom de Scanner, n'a que très récemment trouvé des applications à l'étude des matériaux poreux. En effet, les appareils classiques de tomographie n'ont qu'une très médiocre résolution. Un scanner X médical donne en routine une résolution de 1mm, et les meilleurs scanners industriels utilisés pour la caractérisation de pièces d'usinage ne font pas mieux que 50-100 microns. Ce sont les développements du rayonnement synchrotron qui ont pu rendre cette technique plus précise. Cette source de rayons X fournit en effet un faisceau d'une divergence très faible et d'une intensité sans précédent qui élimine bon nombre de difficultés et d'artefacts rencontrés en médical, et permet ainsi de descendre la

résolution à quelques microns* (Kinney et Nichols, 1992, Peyrin et al., 1997). La tomographie par rayonnement synchrotron a depuis pris le nom de **microtomographie X**.

Le principe physique mis en jeu est l'absorption des rayons X par la matière. L'échantillon, monté sur un support rotatif, est placé dans le faisceau de rayons X. Dans l'échantillon, ces rayons se déplacent essentiellement en ligne droite tout en étant progressivement absorbés par la matière rencontrée. En arrière de celui-ci, un système de détection récupère sur une grille de pixels (typiquement 1024x1024) l'intensité des rayons X, sorte d'image projetée de l'échantillon. Contrairement à la diffraction de rayonnement, c'est donc ici le faisceau transmis qui est utilisé. Pour obtenir une information tridimensionnelle, on fait tourner pas à pas le support de l'échantillon de sorte à produire des images projetées sous une multitude d'angles de vue (typiquement, 900 positions successives). Ces données sont ensuite inversées par voie informatique pour reconstruire en 3D une image du 'pouvoir absorbant' du matériau, qui est directement interprétée en terme de matière (forte absorption) ou de pores (faible absorption).

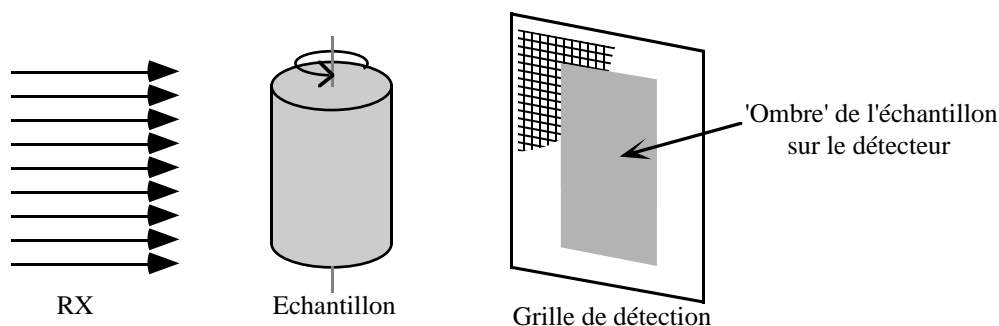
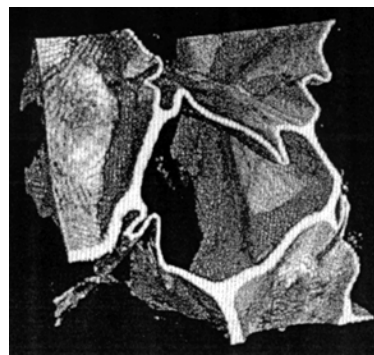


Figure AI-A-11 : Schéma de principe de la microtomographie X à rayonnement synchrotron

La résolution obtenue en microtomographie X se situe dans la moyenne de ce qui est faisable par sections sériées. De plus, elle présente comme avantages indéniables d'être non-destructive et non-invasive pour le matériau étudié.

Figure AI-A-12 : Reconstruction tomographique d'une mousse de polystyrène. Le côté de l'échantillon est d'environ 250µm. La résolution de l'image est de 2µm. La technique d'imagerie mise en oeuvre ici utilise le caractère cohérent des RX, et s'apparente plus à l'holographie qu'à la tomographie 'classique'. (Baruchel, 1999).



* Certains appareils "de table" très récents seraient en fait capables, à l'heure où nous bouclons ce manuscrit, d'atteindre 5µm en résolution.

Kinney et Nichols (1992) ont montré la pertinence de cette technique pour la caractérisation de la porosité et de la fissuration dans des matériaux composites. Depuis, Baruchel (1999) a rapporté diverses études qui ont permis d'imager avec succès l'os intérieur à des vertèbres, de suivre la déformation mécanique d'une mousse d'aluminium, ou de caractériser la connectivité des cristaux de glace dans le manteau neigeux dans un contexte lié à la prévision d'avalanches. Dans un registre plus proche des matériaux poreux, Spanne et al. (1994) ont obtenu par microtomographie X une image 3D d'un échantillon de grès de 3x3x1mm avec une résolution de 10 μ m. Ils ont calculé son nombre de connectivité et ont pu, par résolution directe des équations de transport à l'intérieur des pores, estimer un facteur de formation et une perméabilité en bon accord qualitatif avec des mesures expérimentales 'classiques'.

Les développements les plus récents de cette technique tentent de mettre à profit le caractère cohérent des rayons X émis par rayonnement synchrotron afin de gagner encore en résolution (Baruchel, 1999).

1.5.3 La micro imagerie par résonance magnétique nucléaire

L'imagerie par résonance magnétique nucléaire (**IRM**) (voir par exemple Le Bihan, 1985, Callaghan, 1991) utilise la faculté qu'acquiert certains noyaux atomiques d'absorber puis surtout, de ré-émettre des rayonnements électromagnétiques à une fréquence spécifique (dans le domaine radiofréquence) lorsque ceux-ci sont placés dans un champ magnétique de l'ordre de quelques Tesla. Cette fréquence est proportionnelle au champ appliqué, avec un coefficient de proportionnalité caractéristique de chaque noyau. En IRM, le champ magnétique étant fixé, un noyau particulier est ainsi sélectionné par choix de la fréquence de travail.

Même si en théorie, tous les noyaux peuvent se prêter à l'imagerie, dans les faits, seul le proton de l'atome d'hydrogène génère un signal suffisant pour présenter un réel intérêt pratique -des études plus récentes tendraient cependant à démontrer la faisabilité de l'imagerie avec des gaz rares tels que ^3He (Nacher et Tastevin, 2000) et ^{129}Xe (Albert et Balamore, 1998)-. A cela s'ajoute le fait, que nombre de matériaux sont naturellement pauvres en protons, et que pratiquement seuls les protons contenus dans des liquides émettent suffisamment de signal pour être imagés. L'imagerie d'un matériau par IRM demande donc en général de le saturer avec un liquide riche en hydrogène, de sorte non à imager le matériau lui-même, mais son réseau poreux. Cette technique doit ainsi être considérée comme invasive.

• Principe

La résonance magnétique nucléaire est développée plus en détail dans le chapitre III et l'Annexe III. Nous nous contentons ici de donner une version très naïve des grands principes physiques de l'imagerie.

La technique la plus commune d'IRM consiste à superposer au champ magnétique principal un champ magnétique inhomogène (Figure AI-A-13). La fréquence de résonance des atomes imagés dépend alors de leur position dans l'espace. Il est possible de maîtriser le champ ajouté de sorte à créer à travers l'échantillon un gradient uniforme de fréquence de résonance. Le spectre de l'échantillon en présence du champ inhomogène s'interprète alors comme une projection, dite encore 'profil', de l'échantillon perpendiculairement à l'axe du gradient.

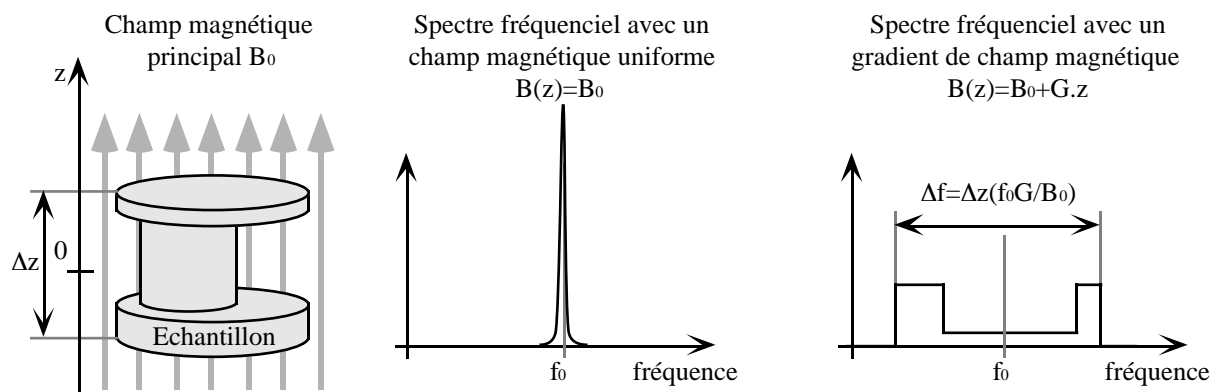


Figure AI-A-13 : Obtention par RMN d'un profil de l'échantillon selon l'axe z , par la technique du codage spatial par la fréquence.

Cette opération, répétée dans plusieurs directions, pourrait permettre comme en tomographie X de remonter à la répartition tridimensionnelle des noyaux 'émetteurs' dans l'échantillon (Mansfield et Grannell, 1975, Mansfield, 1976, Brooker et Hinshaw, 1978). Dans les faits, des techniques plus complexes d'excitation de l'échantillon sont utilisées aujourd'hui (Callaghan, 1991), mais toujours à base de gradients de champs magnétique, qui mesurent directement la transformée de Fourier de la densité spatiale des noyaux. L'image est alors obtenue par simple transformée de Fourier inverse des résultats de mesure.

• Micro-imagerie RMN des milieux poreux

La différence entre imagerie et micro-imagerie en IRM ne tient qu'à une miniaturisation de l'appareillage utilisé... et de la taille de l'échantillon. La résolution est augmentée en augmentant la force des gradients de champs. Les résolutions obtenues actuellement en des temps d'acquisition raisonnables (2 jours) sont de l'ordre de 50 microns, ce qui est plus grossier que la microtomographie X, et que ce que peut faire la méthode des coupes sériées. L'IRM souffre également de nombreuses difficultés techniques inhérentes à l'échantillon lui-même. Nombre de matériaux naturels comprennent une part mesurable d'éléments paramagnétiques (Fer III, Manganèse II) qui ont tendance à tuer le signal des atomes que l'on veut observer. Au delà d'une certaine teneur, toute tentative d'imagerie est vouée à l'échec. En outre, le paramagnétisme, tout comme le diamagnétisme de certains matériaux a pour effet de distordre les lignes de champ à l'intérieur même du réseau poreux. Les parades à cet effet doivent être discutées au cas par cas selon le système étudié. Là encore, si les distorsions de champ interne sont trop importantes, l'imagerie sera impossible. Le véritable intérêt de la RMN pour l'étude des milieux poreux est en fait ailleurs, lorsqu'il s'agit d'étudier les propriétés de transport du fluide saturant et ses interactions avec le matériau.

Dans deux études récentes sur l'ostéoporose (Antoniadis, 1998, Pothuau, 2000), l'IRM s'est cependant révélée un outil parfaitement adapté pour imager la structure 3D de l'os trabéculaire. Dans les deux cas, des échantillons de taille légèrement inférieure au centimètre ont été imagés avec une résolution de 50 microns. La résolution s'est avérée suffisante pour pouvoir conduire une analyse topologique et morphologique de l'os.

1.5.4 Limitations

Malgré des résultats prometteurs, et quelque soit la technique utilisée, l'imagerie tridimensionnelle se heurte actuellement à la difficulté de gérer informatiquement l'information générée. Les images dépassent rarement quelques centaines de voxels de côté, et tout raffinement de résolution demande à réduire de même la taille de l'échantillon. La résolution micrométrique est donc actuellement réservée à des échantillons de quelques millimètres, taille qui n'assure pas toujours une bonne représentativité du matériau étudié.

De plus, si la production des images 3D est relativement bien rodée, l'exploitation de ces images l'est beaucoup moins. La résolution efficace d'équations de transport en 3 dimensions, tout comme l'algorithmique du calcul de grandeurs géométriques sur les structures générées restent les vraies difficultés sur lesquelles portent encore les efforts.

1.6 Confrontation des méthodes expérimentales

D'une manière générale, toutes les techniques expérimentales de caractérisation ont leurs limites de précision et leurs artefacts qui restreignent la portée de leurs résultats. Chacune travaille à des échelles de longueur qui lui sont propres, utilise un principe physique particulier, qui peuvent faire que la définition de la porosité sondée n'est pas la même d'une technique à l'autre. En particulier, les techniques intrusives ne sondent que la porosité connectée, alors que l'imagerie et la diffraction de rayonnement peuvent également avoir accès à la porosité fermée.

A titre d'exemple, Jacquet et al. (1994) ont comparé sur des frittés de billes de verre de l'ordre de 100 microns de diamètre des valeurs de porosité moyenne mesurées respectivement par porosimétrie au mercure, par analyse d'image, et par imbibition-pesée. Ils ont remarqué que les valeurs de porosité obtenues pouvaient différer jusqu'à 10% entre les diverses méthodes et que l'ordre suivant était systématiquement respecté :

$$\phi_{Hg} < \phi_{image} < \phi_{pesée} \quad (\text{AI-A-14})$$

De même, des expériences de diffraction de rayons X sur du verre de Vycor ont suggéré que ce matériau pouvait avoir une structure fractale, alors que des observations de coupes au microscope semblaient réfuter cette hypothèse. Ce n'est que récemment qu'il a été compris que les résultats de diffraction étaient en fait biaisés par la structure atomique même de ce verre (Pellenq et Levitz, 1999, Pellenq et al. 2001).

Les distributions de tailles de pores obtenues par porosimétrie au mercure et par désorption gazeuse peuvent différer dans leur gamme commune des 100 nm. La surface spécifique mesurée par BET peut également dépendre du gaz choisi pour mener l'expérience. En imagerie, une résolution insuffisante pourra faire croire à un système de pores isolés, alors qu'un plus fort grossissement montrerait une multitude de pores plus petit les connectant.

Ainsi, aucun moyen d'étude, même très répandu et que l'on pourrait penser 'courant' ne doit être considéré comme 'standard'. Le choix d'une technique doit se faire en fonction du matériau étudié, de l'information recherchée, et les résultats doivent être interprétés en tenant compte du principe physique qui a permis de les obtenir.

2. Modèles de matériaux poreux

Malgré les diverses méthodes qui en permettent des observations partielles, la géométrie 3D d'un matériau poreux reste une donnée difficile d'accès dont il faut souvent savoir se passer. Certaines idées physiques ne peuvent cependant être testées de manière pertinente que dans des structures intégrant un certain niveau de complexité. On rencontre dans la littérature divers modèles de milieu poreux qui essaient en fonction de l'étude entreprise de réaliser un compromis entre le besoin de pouvoir être gérés relativement simplement par voie informatique ou même analytique, et la nécessité de ne pas tomber dans la trivialité vis à vis du phénomène étudié.

2.1 Les réseaux de tubes

Hormis le modèle de tubes parallèles et indépendants présenté au Chapitre I dans le paragraphe consacré à la tortuosité, les modèles les plus simples permettant déjà de gérer des **problèmes liés à la connectivité** consistent à construire un graphe "imaginaire" de réseau poreux. Selon les études, le graphe peut se développer indifféremment en 2D ou en 3D, et les noeuds placés ou non aux sommets d'un réseau sous jacent régulier. La manière la plus typique de procéder est de considérer les arrêtes du graphe comme des pores cylindriques dont les rayons constituent un paramètre du modèle. Les noeuds sont regardés soit comme des cavités sphériques pouvant contenir de la matière, soit comme des connections 'magiques' entre les tubes dont l'effet est uniquement d'assurer la continuité de grandeurs physiques.

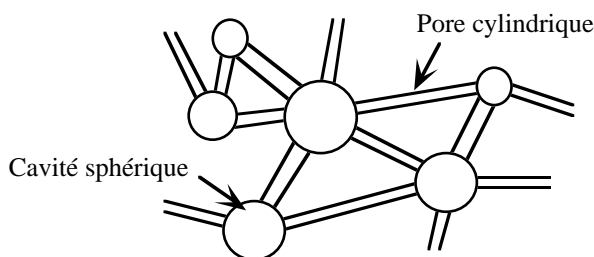


Figure AI-A-14 : Exemple de réseau désordonné

C'est sur ce type de réseaux que s'appuie en grande partie la théorie de la percolation (Stauffer, 1984). Dans sa version de base, la percolation construit un réseau à partir des arrêtes d'un réseau sous jacent. Chaque arrête n'est gardée qu'avec une certaine probabilité p . Les tubes ont même diamètre. Une caractéristique fondamentale de tels réseaux aléatoires est leur seuil de percolation p_c . Si p est inférieur à cette valeur, le réseau est totalement déconnecté avec une probabilité 1. Si p est supérieur à égal à p_c , il existe un ensemble connecté de pores traversant le réseau sous jacent de part en part : le réseau de percolation est dit 'percolant'. Si p est égal à p_c , l'amas percolant existe, et présente des propriétés fractales. Dans le cadre des études sur les milieux poreux, se sont en général des propriétés telles que la perméabilité ou le facteur de formation qui sont étudiées en fonction de p , et surtout de $p - p_c$.

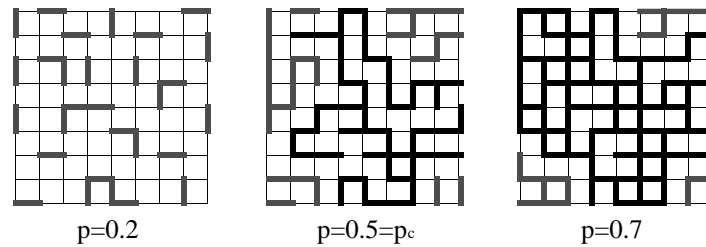


Figure AI-A-15 : Réseau de percolation 2D pour diverses pourcentages de liens activés. Le réseau sous-jacent, en trait fin, est un réseau carré de taille finie. Les liens activés sont en traits épais. L'amas percolant permettant de relier le haut et le bas du réseau apparaît en noir. Il n'apparaît qu'au dessus du seuil de percolation. Reproduit d'après Cousin (1996).

Dans les réseaux de tubes, le diamètre de chaque tube peut être choisi au hasard avec une distribution particulière. Pour le calcul de facteur de formation ou de tortuosité, on applique en général une loi du type loi de Fick ou loi de Darcy sur chaque tube, et la conservation de la masse en chaque noeud. Les équations obtenues sont formellement les mêmes que les lois de Kirchoff en électronique. Les réseaux de tubes sont ainsi également appelés "réseaux de résistances".

D'autres applications sont également possibles. Renault (1988) a procédé sur divers réseaux 2D et 3D à des simulations de courbes d'intrusion de mercure pour étudier l'adéquation entre distribution de taille de pore mesurée et taille de pore réelle. Dans ce type de simulations, le mercure est introduit depuis les bords du réseau, et on augmente la pression pas à pas en ne remplissant que les tubes connectés à des tubes déjà envahis. L'état interne de chaque tube à chaque étape est alors vide ou plein.

D'autres auteurs utilisent les réseaux pour étudier des phénomènes dépendant du temps. Matsuyama et al. (1997) ont employé un réseau carré 2D pour simuler par marche aléatoire la filtration de particules de taille finie à travers une membrane. Ces marches se font par sauts successifs de noeud en noeud, en empruntant les tubes. Sadouki et Van Mier (1997) se sont appuyés sur un réseau 2D triangulaire pour simuler le processus de séchage d'un bloc de béton. Dans ce dernier type de simulation, des grandeurs physiques conservatives telles que des concentrations ou des pressions sont calculées aux noeuds du réseau, et réactualisées pas de temps par pas de temps en fonction des flux qu'elles induisent à chaque instant dans les tubes.

Une première limite de ces modèles est que chaque tube est traité comme un milieu unidimensionnel, toujours en équilibre instantané avec son entourage proche, et que l'on n'a aucune vision de ce qui se passe vraiment à l'intérieur de chaque tube. Ceci rend donc les modèles de tubes inadaptés à des études où la physique se passe à l'échelle des pores, et où la forme même des pores est importante. Une deuxième limite de ces réseaux est qu'ils sont générés complètement au hasard, alors que les 'vrais' milieux poreux présentent souvent des structures très organisées. Ainsi, une généralisation du modèle de réseau a été proposée qui consiste à bâtir des réseaux de percolation hiérarchiques par superposition de réseaux de différentes tailles.

L'exemple ci-après à deux niveaux de hiérarchie utilise deux réseaux A et B de mailles commensurables. Chaque niveau possède sa propre probabilité d'activation pour les arrêtes, et les tubes d'un niveau donné ont même diamètre. Le réseau hiérarchique est simplement la superposition A+B des deux niveaux.

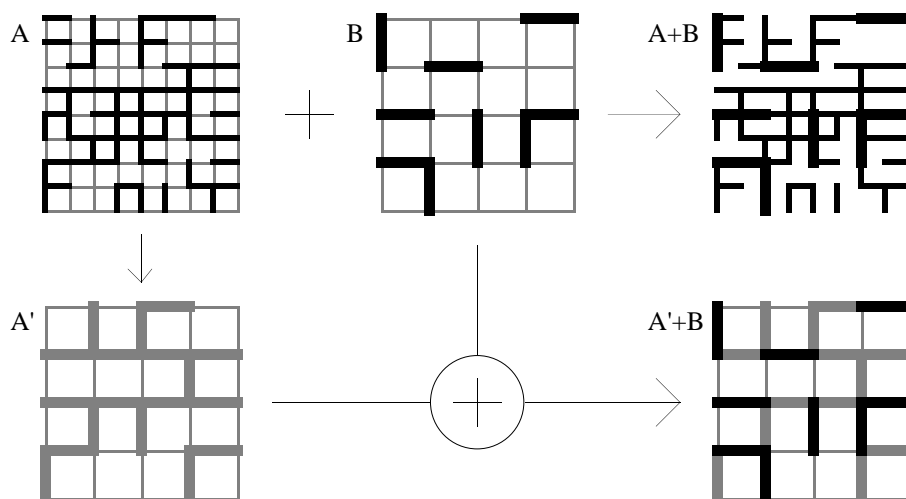


Figure AI-A-16 : Renormalisation d'un réseau hiérarchique, inspiré de (Xu et al., 1997a)

Ce type de réseau a été mis en oeuvre par Xu et al (1997a, 1997b), et Vocka (2000) pour étudier des sols argileux, des briques de construction ainsi que du grès, du ciment, et divers mortiers. Xu et al. ont géré la hiérarchie du réseau en commençant par tout ramener dans la grille la plus grossière par renormalisation. Dans notre exemple, cela consiste -avec en général des règles assez arbitraires- à construire un réseau A' à partir du réseau A en conservant au mieux les propriétés de connectivité, et de travailler ensuite avec le réseau $A'+B$, où A' et B conservent cependant des tailles de pore différentes. Xu et al. ont proposé un algorithme permettant de générer un modèle hiérarchique à partir de la seule donnée d'une courbe d'intrusion de mercure, modèle qui a pu être utilisé ensuite pour prédire avec le bon ordre de grandeur la perméabilité des matériaux étudiés. Vocka a toutefois constaté que la renormalisation ne donnait qu'une piètre estimation des propriétés du vrai réseau $A+B$, et a donc préféré travailler sur toute la hiérarchie du réseau pour modéliser une pâte de ciment.

2.2 Les modèles "continus"

Nous ferons abondamment usage de ce type de modèles dans la suite du manuscrit. Il s'agit essentiellement de structures 2D ou 3D proches de ce que pourraient être des coupes 2D ou des images 3D de 'vrais' réseaux poreux. Les pores ont une forme et constituent de véritables espaces 2D ou 3D dans lesquels un explorateur peut se déplacer de manière continue.

Les modèles les plus simples sont fabriqués en plaçant dans l'espace -soit de manière aléatoire, soit sur un réseau- des objets de géométrie élémentaire (sphères, cubes, cylindres) dont la réunion constitue soit le réseau poreux, soit la matrice solide du milieu. Ils peuvent être décrits par voie informatique soit par enregistrement des coordonnées de ces objets, soit par discrétisation de la configuration créée sur une grille de pixels (2D), ou sur un réseau de voxels (3D). L'image discrète représente une perte de résolution par rapport à la représentation continue, du seul fait que les surfaces des pores sont obligées d'être approximées par des petits cubes. Néanmoins, elle peut aussi se révéler appréciable lorsqu'on a besoin de s'appuyer sur un maillage pour résoudre des équations de transport à l'intérieur des pores par des méthodes de type éléments finis.

Par exemple, Kim et al. (1987) se sont construits un réseau périodique 2D de rectangles en quinconce pour simuler un empilement de particules anisotropes, et

estimer l'anisotropie induite sur le tenseur de tortuosité. Schwartz et al. (1994, 1997) et Sen et al. (1994) ont utilisé des représentations continues d'empilements de sphères pleines, soit désordonnées, soit organisées en réseaux périodiques pour effectuer des marches aléatoires de sondes browniennes et simuler ainsi des mesures réalisées par RMN dans des tas de billes. Bergman et Dunn (1994, 1995, Dunn et Bergman, 1995) ont utilisé des représentations continues de réseaux périodiques de sphères pleines pour y étudier des propriétés des équations de la diffusion. De même, Lebon et al. (1996), Tessier et al. (1997) et Stapf et al. (1998) ont utilisé une représentation discrétisée d'un empilement désordonné de billes pleines pour y résoudre dans un premier temps les équations du mouvement d'un fluide s'écoulant entre les billes, et dans un deuxième temps pour simuler des trajectoires de sondes browniennes entraînées par le courant, et confronter leurs résultats à des mesures de RMN. Toujours dans le contexte de la RMN, Majumdar et Gore (1988) ont dispersé des disques pleins dans un plan 2D afin de calculer une représentation réaliste à l'échelle des pores des perturbations du champ magnétique induites par la susceptibilité magnétique de la matrice solide.

Une utilisation plus gratuite de ces modèles sans réel lien avec une quelconque expérience a été faite avec des cylindres pleins parallèles en 3D (Kim et Torquato, 1990) et des milieux digitalisés en 2D et 3D (Coker et Torquato, 1995a) pour développer un algorithme de simulation de marche aléatoire. Tomadakis et al. (1993) ont utilisé des représentations continues de dispersions de disques et de cylindres enchevêtrés en 2D et en 3D, et Burganos (1998), une boîte de voxels remplie aléatoirement pour étudier l'effet de l'augmentation du libre parcours moyen d'une particule sur la marche aléatoire de celle-ci en milieu confiné.

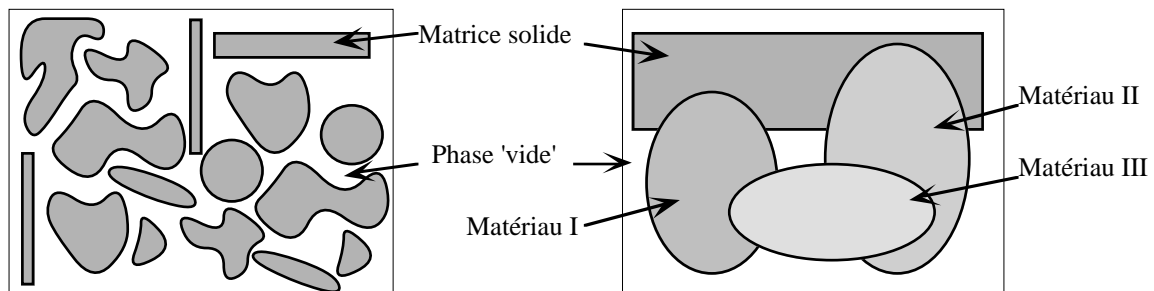


Figure AI-A-17 : Deux types de modèles continus. A gauche, milieu formé uniquement de zones 'pleines' et 'vides'. A droite, la structure intègre également des matériaux possédant leur propre porosité, mais considérés comme homogènes à l'échelle de la représentation.

Un autre type de modèle que nous rangeons aussi parmi les modèles continus consiste à réaliser un découpage de l'espace en zones de propriétés différentes. Il ne s'agit alors plus de proposer une géométrie interne du réseau poreux, mais de rendre compte des inhomogénéités du matériau à une échelle de longueur bien supérieure. Les zones découpées ne s'interprètent donc pas qu'en termes de matière et de pores, mais également en tant que diverses qualités de milieux poreux homogènes. Torquato et al., (1999) ont utilisé des représentations digitalisées 2D de tels milieux polyphasiques pour tester de nouveaux algorithmes de marche aléatoire adaptés à de tels milieux.

2.3 Reconstruction tridimensionnelle d'un matériau réel

Lorsqu'un matériau bien spécifique est étudié, et que l'on souhaite obtenir par simulation des informations quantitatives qui puissent, par exemple, être comparées

directement à des résultats d'expériences, il devient nécessaire d'en avoir une représentation la plus réaliste possible. Le travail de Xu et al. (1997a, 1997b) présenté précédemment, consistant à construire un réseau hiérarchique compatible avec des résultats de porosimétrie au mercure illustre déjà cette démarche dans le cadre des réseaux de tubes. En ce qui concerne l'obtention de représentations continues, on peut bien sûr rencontrer le cas où le matériau est suffisamment simple pour qu'une structure puisse être directement proposée, comme Vignoles (1995) qui a représenté en 3D des fils tissés dans une étoffe. Pour des structures plus difficiles à recréer 'à la main' plusieurs méthodes sont rencontrées dans la littérature. La nature continue ou discrète de la représentation est en général imposée par l'algorithme de construction utilisé.

• Reconstruction par simulation de la genèse du matériau

Un premier type d'approche consiste à mimer par voie informatique un processus physique susceptible d'avoir pu donner naissance au matériau. Par exemple, Lebon et al. (1996), Tessier et al. (1997) et Stapf et al. (1998) recréent des empilement de grains en simulant leur chute dans le fond d'une boîte. Bhattacharya et al. (1996) simulent un phénomène de démixtion dans un mélange à deux constituants pour recréer un verre de Vycor, et génèrent un aérogel 'numérique' par diffusion-agrégation de particules browniennes.

• Reconstruction par optimisation et recuit simulé

Une autre manière de procéder est de créer de toutes pièces une structure tridimensionnelle qui soit compatible avec des résultats de caractérisation expérimentale. Yeong et Torquato (1998a, 1998b) et Cule et Torquato (1999) appréhendent la reconstruction comme un problème d'optimisation. Le travail se fait dans une boîte parallélépipédique découpée en voxels avec des conditions aux bords périodiques. C'est l'état plein ou vide de chaque voxel qui détermine la structure du matériau recréé. La porosité est initialement imposée en remplissant au préalable la boîte avec le nombre voulu de voxels vides et pleins. La suite de l'algorithme consiste à modifier progressivement la répartition de ces voxels de sorte à minimiser par une technique de recuit simulé l'écart entre les propriétés géométriques désirées et celles constatées sur la reconstruction. Dans l'absolu, n'importe quelle caractéristique géométrique peut être prise en compte. Des structures tridimensionnelles ont déjà pu être créés où, outre la porosité, la fonction de corrélation à deux points et la distribution de μ -cordes étaient imposées. Les calculs informatiques sont cependant lourds, et cette technique très récente en est encore au stade expérimental.

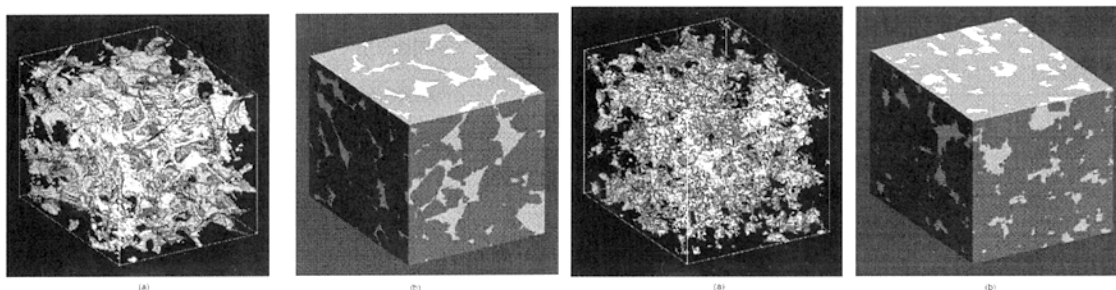


Figure AI-A-18 : Couple d'images de gauche : réseau poreux d'un échantillon de grès de Fontainebleau obtenue par tomographie (Le réseau poreux apparaît à gauche. A droite, les pores sont en clair, et la matrice solide en sombre). Couple d'images de droite : reconstruction numérique par optimisation, faite à partir de la fonction de corrélation à deux points et de la distribution de μ -cordes relevées sur une seule coupe plane du matériau. (D'après Yeong et Torquato, 1998b).

• Reconstruction par champs gaussiens corrélés

Une méthode mieux rodée est celle reposant sur le seuillage de champs gaussiens. Elle ne peut cependant prendre en compte que la porosité et la fonction de corrélation à deux points. Cette méthode, à l'origine pensée pour une boîte périodique découpée en voxels, a été depuis modifiée de sorte à pouvoir générer des structures infinies, non périodiques, dans le cadre d'une représentation continue (Levitz et al., 1996, Levitz, 1998). Elle repose sur une formule analytique qui relie la fonction de corrélation à deux points d'un champ gaussien à valeurs réelles et la fonction de corrélation à deux points du milieu poreux obtenu après seuillage de ce champ. Le champ gaussien est créé comme une somme d'un grand nombre d'onde planes :

$$S(\vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_{i=1}^N \cos(\vec{q}_i \cdot \vec{r} + \phi_i) \quad (\text{AI-A-15})$$

Les vecteurs d'ondes \vec{q}_i et le niveau de seuillage α sont choisis en tenant compte de la porosité et de la fonction de corrélation à obtenir. Les phases ϕ_i sont arbitraires. N est typiquement de l'ordre de 1000. La fonction caractéristique du milieu reconstruit est définie par l'opération de seuillage :

$$X_p(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{si } S(\vec{r}) > \alpha \\ 0 & \text{si } S(\vec{r}) < \alpha \end{cases} \quad (\text{AI-A-16})$$

Une fois la phase de reconstruction finie, le matériau recréé est donc défini en tout point de l'espace par la simple donnée des \vec{q}_i , ϕ_i et de α . Contrairement à la méthode d'optimisation, cet algorithme va droit au résultat, sans tâtonnement ni itération. Il nécessite cependant de disposer dans l'espace direct de la fonction de corrélation à deux points du matériau à reconstruire. Ceci peut se révéler délicat lorsque celle-ci est obtenue par diffraction de rayonnement. Levitz (1998) a constaté sur du verre de Vycor et des systèmes membranaires un bon accord entre les reconstructions et les matériaux originaux, tant au niveau qualitatif, en mettant côte à côte des coupes 2D originales et recréées, qu'au niveau quantitatif, par comparaison des distributions de μ -cordes. Cette technique trouve cependant ses limites sur des matériaux trop fortement structurés tels que les sols.

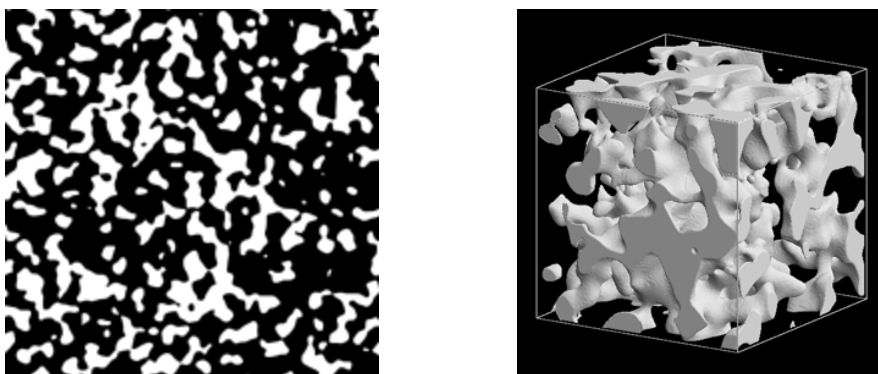


Figure AI-A-19 : A droite, portion d'une reconstruction tridimensionnelle par champ gaussien d'un verre de Vycor. Les pores sont en gris. La matière est transparente. A gauche, coupe 2D de cette reconstruction (pores en blanc, matière en noir). Cette coupe est typique de l'image de microscopie initiale ayant servi de point de départ à la reconstruction.

Ce type de reconstruction a été utilisé par Tessier et al. (1997) pour calculer des écoulements dans du grès, par Levitz et al. (1999) pour simuler la relaxation RMN d'une sonde diffusant sur la surface d'un verre de Vycor, et par Rozenbaum (2000) pour estimer l'émissivité radiative de céramiques d'alumine poreuse. Nous voyons ainsi que ces reconstructions sont utilisées pour calculer finement des propriétés de transport. Il convient donc de s'interroger sur l'origine de l'information 3D obtenue par les deux dernières méthodes présentées.

Porosité, corrélation à deux points et distribution de μ -cordes sont en effet des descripteurs de dimensionnalité strictement inférieure à 3. Ils ne peuvent donc en théorie contenir aucune information relative la connectivité du matériau. De ce point de vue, il est troublant que Levitz (1998) soit en mesure de constater un bon accord entre la tortuosité du Vycor reconstruit et celle mesurée expérimentalement. La seule information 3D introduite volontairement dans le processus de reconstruction est en fait l'isotropie du matériau. Est-elle suffisante pour contraindre la connectivité de la structure 3D reconstruite, ou reste-t-il une part d'information 3D non maîtrisée inhérente à la méthode de reconstruction ? La question reste ouverte.

• Modèles atomiques

Un cas extrême de modèle est enfin rencontré dans certains types de travaux tels que l'étude de l'adsorption, pour lesquels la seule géométrie du matériau n'est plus suffisante, mais où la chimie de surface du système est également un paramètre important à considérer. C'est alors toute la structure atomique du matériau qui est modélisée. Le travail de Pellenq et al. (2000), dans lequel a été construit un modèle atomique d'un verre de Vycor pour y simuler de la manière la plus réaliste qui soit des isothermes d'adsorption gazeuse par des techniques de physique statistique dites de "Monte Carlo", constitue un exemple typique de cette approche. Ces modèles, extrêmement lourds à gérer sont généralement limités à des études où la physique se joue à l'échelle du nanomètre.

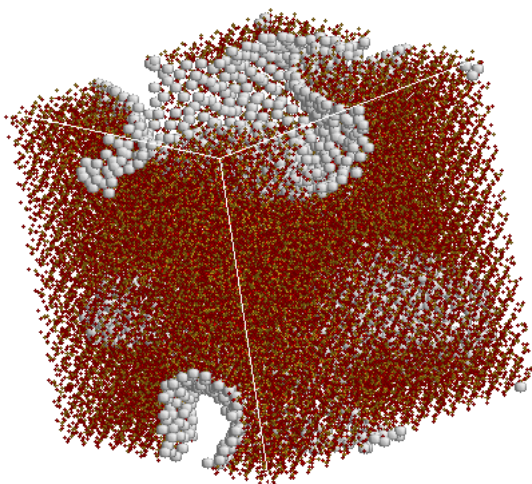


Figure AI-A-20 : Reconstruction atomique d'un verre de Vycor utilisée par Pellenq et al. (2000). Ce matériau est constitué d'une matrice de silice pure SiO_2 . La surface des pores est recouverte d'atomes d'hydrogène. Sur cette représentation, le lieu des atomes d'oxygène et de silicium apparaissent comme un nuage de points noirs. La taille des atomes d'hydrogène a été exacerbée de sorte à mieux faire apparaître la surface des pores. Certains pores sont visibles par transparence à travers la matrice de silice. (Courtoisie de Roland Pellenq).

3. Propriétés stéréologiques des distributions de cordes

Nous démontrons ici les relations "d'équivalence" entre cordes 2D et 3D annoncées au paragraphe 'stéréologie' du chapitre I. Les résultats qui suivent ont été établis au cours de ce travail de thèse.

3.1. Définitions

3.1.1 Cordes générées à partir de l'interface

Les définitions suivantes généralisent la définition des μ -cordes et des s -cordes par choix d'un point sur l'interface.

• p-cordes 3D

Soit $p(\theta)$ une fonction réelle à valeurs positives sur $[0, \frac{\pi}{2}]$. Nous lui supposons de bonnes propriétés de dérivabilité, et nous la normalisons de sorte que :

$$\int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} p(\theta) d\theta = 1 \quad (\text{AI-A-17})$$

Soit un matériau poreux dans lequel nous choisissons une des deux phases solide ou poreuse pour y générer des cordes. Dans cette phase, nous désignons par **p-cordes 3D** les cordes générées selon le protocole suivant :

- 1 - choix d'un point M sur l'interface avec une statistique uniforme.
- 2 - dans un repère orthonormé local d'origine M et s'appuyant sur la normale à la surface, choix de deux angles polaires θ et φ respectivement dans $[0, \frac{\pi}{2}]$ et $[0, 2\pi]$ avec les densités de probabilité $p(\theta)$ pour θ , et uniforme pour φ .

La corde est tirée à partir du point M dans la direction (θ, φ) .

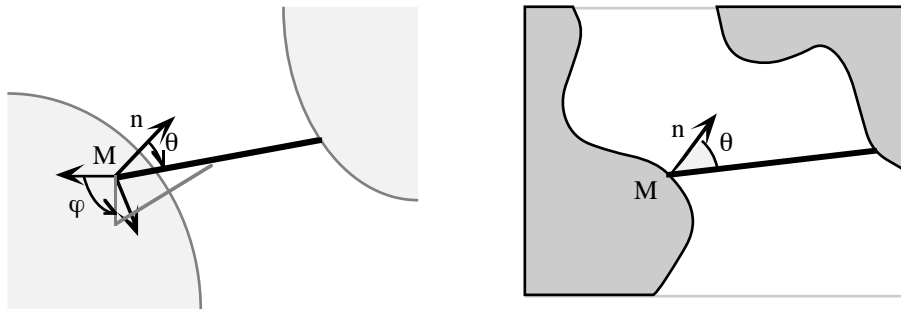


Figure AI-A-21 : A gauche : génération d'une p -corde 3D. La corde (en trait gras), est tirée depuis le point M par choix d'une direction dans un repère local lié à la normale n à la surface. A droite : génération d'une q -corde 2D. La corde (en trait gras) est tirée depuis le point M par choix d'une direction par rapport à la normale n à la surface.

• **q-cordes 2D**

De même, $q(\theta)$ étant une fonction positive définie sur $\left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right]$ et normalisée à 1, nous définissons les **q-cordes 2D** dans une image 2D du matériau comme les cordes générées par le protocole suivant :

1 - choix d'un point M sur l'interface avec une statistique uniforme.

2 - choix d'un angle orienté θ dans $\left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right]$ avec la densité de probabilité $q(\theta)$.

Cet angle détermine par rapport à la normale à la surface en M la direction dans laquelle la corde est tirée.

3.1.2 Principe d'équivalence 2D-3D

Soient deux protocoles A et B de tirage de cordes respectivement en 2D et en 3D. On a équivalence 2D-3D entre A et B si la suite des opérations :

1 - choix aléatoire d'un plan dans l'espace avec une statistique uniforme et isotrope

2 - choix d'une corde dans ce plan avec le protocole A

équivalent à choisir directement une corde en 3D selon le protocole B.

Pour un matériau poreux désordonné homogène et isotrope, la distribution de cordes obtenue sur une coupe 2D avec le protocole A sera alors identique à celle obtenue en 3D avec le protocole B.

3.2 Équivalence des p-cordes 3D et des q-cordes 2D

Considérons une série de plans choisis aléatoirement dans l'espace avec une statistique isotrope et uniforme, et voyons à quel protocole 3D correspond le tir de q-cordes 2D dans ces plans.

En premier lieu, lors du tir d'un grand nombre de plans dans l'espace avec une statistique isotrope et uniforme, tous les points de l'espace ont égale probabilité d'être intersectés par un des plans. La première étape du tir de q-cordes 2D, à savoir, le choix d'un point d'interface dans chacun de ces plans revient donc à choisir directement des points de l'interface 3D avec une statistique uniforme sur l'interface.

Soit M un point d'interface ainsi choisi. Nous raisonnons dans le repère tangent à la surface et d'origine M . Le plan P ayant servi à générer M est repéré par les angles polaires θ_p et φ_p de sa normale en M . Ce plan fait un angle $\alpha = \frac{\pi}{2} - \theta_p$ avec la normale à l'interface 3D. De même qu'en 2D, l'angle θ entre la normale à l'interface et une droite choisie de manière isotrope et uniforme suit une loi de probabilité en $\cos \theta$, la statistique de choix du plan P induit sur l'angle α une déviation en $\cos \alpha$ par rapport à la distribution isotrope, tout en conservant l'isotropie sur l'angle φ_p . Ainsi, après choix du plan P et du point M , les densités de probabilité sur les angles α et φ_p sont :

$$\begin{aligned}
 p_\alpha(\alpha) &= \frac{4}{\pi} \cos^2 \alpha \quad \alpha \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right] \\
 p_{\varphi_p}(\varphi_p) &= \frac{1}{2\pi} \quad \varphi_p \in [0, 2\pi]
 \end{aligned}
 \tag{AI-A-18}$$

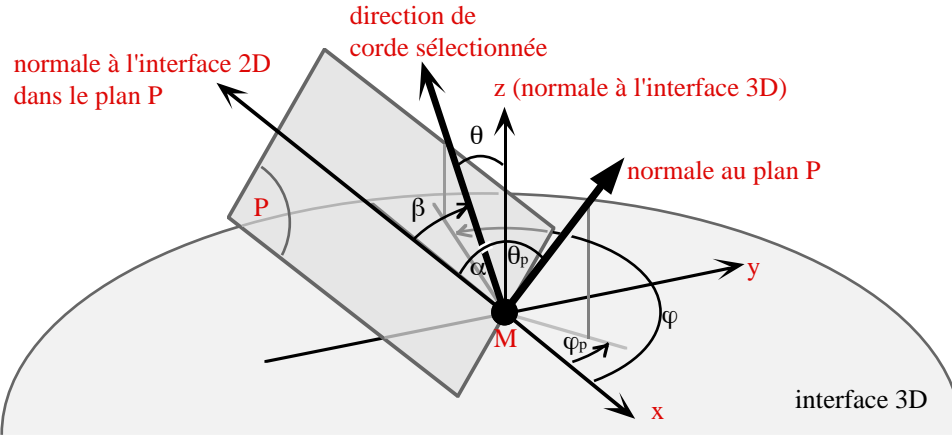


Figure AI-A-22 : Définition des angles et principales notations employés dans notre démonstration. Les directions x et y sont tangentes à l'interface 3D solide-pore. La direction z est la normale 3D à l'interface.

Nous finissons maintenant de choisir la q -corde dans le plan P , en choisissant dans $\left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right]$ un angle β avec la densité de probabilité $q(\beta)$. La direction de la corde ainsi définie se repère en 3D au moyen de deux angles polaires θ et φ qui se déduisent des angles α , φ_p et β selon :

$$\theta = \arccos(\cos \alpha \cos \beta) \quad \text{et} \quad \varphi = \varphi_p + \varphi_0(\alpha, \beta) \quad (\text{AI-A-19})$$

$\varphi_0(\alpha, \beta)$ est une fonction que nous n'avons pas besoin d'explicitier. Les lois de probabilité sur les angles α , φ_p et β induisent sur les valeurs de θ et φ des statistiques que nous examinons maintenant.

La densité de probabilité sur les valeurs de φ_p est uniforme, et indépendante des angles α et β . Ceci implique d'emblée via la relation (AI-A-19) que, à α et β fixés, la densité de probabilité sur φ est uniforme sur $[0, 2\pi]$. Comme en outre, θ n'est fonction que de α et β , nous pouvons alors affirmer en permettant à nouveau à α et β de varier que les valeurs de φ et θ sont décorréélées, et que la densité de probabilité sur φ est uniforme.

La densité de probabilité sur les valeurs de θ se calcule quant à elle selon :

$$p(\theta) = \int_{\alpha=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\beta=-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} p_\alpha(\alpha) q(\beta) \delta(\theta - \arccos(\cos \alpha \cos \beta)) d\alpha d\beta \quad (\text{AI-A-20})$$

δ représente la distribution de Dirac, que nous commençons par transformer :

$$p(\theta) = \int_{\beta=-\theta}^{\theta} q(\beta) \frac{4}{\pi} \cos^2 \alpha_\beta \frac{d\beta}{\left. \frac{\partial(\arccos(\cos \alpha \cos \beta))}{\partial \alpha} \right|_{\alpha=\alpha_\beta}} \quad (\text{AI-A-21})$$

avec α_β tel que $\theta = \arccos(\cos \alpha_\beta \cos \beta)$, soit :

$$\alpha_\beta = \arccos\left(\frac{\cos \theta}{\cos \beta}\right)$$

Le calcul se poursuit :

$$\begin{aligned} p(\theta) &= \int_{\beta=-\theta}^{\theta} q(\beta) \frac{4 \cos^2 \theta}{\pi \cos^2 \beta} \frac{d\beta}{\frac{\cos \beta \sin \alpha_\beta}{\sqrt{1 - (\cos \alpha_\beta \cos \beta)^2}}} \\ &= \int_{\beta=-\theta}^{\theta} q(\beta) \frac{4 \cos^2 \theta \sin \theta}{\pi \cos^2 \beta \sqrt{\cos^2 \beta - \cos^2 \theta}} d\beta \end{aligned}$$

Nous venons donc de montrer que les q-cordes 2D sont équivalentes à des p-cordes 3D dont la fonction p est fournie par la formule ci-dessus.

Théorème :

q-cordes 2D et p-cordes 3D sont équivalentes si et seulement si leurs fonctions p et q vérifient :

$$\forall \theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right] \quad p(\theta) = \int_{\beta=-\theta}^{\theta} q(\beta) \frac{4 \cos^2 \theta \sin \theta}{\pi \cos^2 \beta \sqrt{\cos^2 \beta - \cos^2 \theta}} d\beta \quad (\text{AI-A-22})$$

3.3 Application aux μ -cordes et aux s-cordes 3D

3.3.1 μ -cordes

Les μ -cordes 3D et les μ -cordes 2D appartiennent respectivement à la classe des p-cordes 3D et des q-cordes 2D, avec :

- pour les cordes 3D : $p(\theta) = 2 \cos \theta \sin \theta \quad \theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right] \quad (\text{AI-A-23})$

- pour les cordes 2D : $q(\theta) = \frac{1}{2} \cos \theta \quad \theta \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right] \quad (\text{AI-A-24})$

Nous allons montrer l'équivalence 2D-3D de ces deux types de cordes. L'utilisation directe de la relation (AI-A-22) est en fait peu pratique pour cette démonstration. Nous préférons reprendre le calcul précédent dès l'étape (AI-A-20), et nous transformons cette fois-ci l'intégrale double en une intégrale simple sur α :

$$\begin{aligned}
& \int_{\alpha=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\beta=-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} p_{\alpha}(\alpha) q(\beta) \delta(\theta - \arccos(\cos \alpha \cos \beta)) d\alpha d\beta \\
&= \int_{\alpha=0}^{\theta} \frac{4}{\pi} \cos^2 \alpha \cos \beta_{\alpha} \frac{d\alpha}{\left. \frac{\partial \arccos(\cos \alpha \cos \beta)}{\partial \beta} \right|_{\beta=\beta_{\alpha}}} \quad (\text{avec } \beta_{\alpha} = \arccos(\frac{\cos \theta}{\cos \alpha})) \\
&= \int_{\alpha=0}^{\theta} \frac{4}{\pi} \cos^2 \alpha \frac{\cos \theta}{\cos \alpha} \frac{\sqrt{1 - \cos^2 \theta}}{\cos \alpha \sqrt{1 - (\frac{\cos \theta}{\cos \alpha})^2}} d\alpha = \frac{4}{\pi} \cos \theta \sin \theta \int_{\alpha=0}^{\theta} \frac{\cos \alpha d\alpha}{\sqrt{\cos^2 \alpha - \cos^2 \theta}} \\
&= \frac{4}{\pi} \cos \theta \sin \theta \int_{\alpha=0}^{\theta} \frac{\cos \alpha d\alpha}{\sqrt{\sin^2 \theta - \sin^2 \alpha}} = \frac{4}{\pi} \cos \theta \sin \theta \left[\arcsin\left(\frac{\sin \alpha}{\sin \theta}\right) \right]_0^{\theta} \\
&= 2 \cos \theta \sin \theta \\
&= p(\theta) \quad \text{CQFD}
\end{aligned}$$

3.3.2 s-cordes 3D et construction des x-cordes 2D

Les s-cordes 3D appartiennent à la classe des p-cordes 3D avec :

$$p(\theta) = \sin \theta \quad \theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right] \quad (\text{AI-A-25})$$

Appliquons le résultat (AI-A-22) à des q-cordes 2D de fonction q pour l'instant inconnue. Ces q-cordes sont équivalentes aux s-cordes 3D si et seulement si :

$$\forall \theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right] \quad \sin(\theta) = \int_{\beta=-\theta}^{\theta} q(\beta) \frac{4 \cos^2 \theta \sin \theta}{\pi \cos^2 \beta \sqrt{\cos^2 \beta - \cos^2 \theta}} d\beta$$

c'est à dire :

$$\forall \theta \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right] \quad \int_{\beta=-\theta}^{\theta} q(\beta) \frac{4 \cos^2 \theta}{\pi \cos^2 \beta \sqrt{\cos^2 \beta - \cos^2 \theta}} d\beta = 1 \quad (\text{AI-A-26})$$

Nous n'avons pas su résoudre cette équation en q de manière exacte. Par contre, le premier membre de (AI-A-26) est linéaire en $q(\beta)$, et nous autorise facilement un ajustement numérique de $q(\beta)$, par exemple comme somme de fonctions polynômes. On peut remarquer en outre que (AI-A-26) n'impose en rien que $q(\beta)$ soit une fonction paire, et que la somme d'une solution de (AI-A-26) avec n'importe quelle fonction impaire de β sera encore solution de (AI-A-26).

Nous avons trouvé numériquement qu'une bonne approximation paire de la fonction $q(\beta)$ est donnée par :

$$q(\beta) \approx \frac{1}{\pi} - \left(\frac{1}{\pi} - \frac{1}{4} \right) \cos(2\beta) \pm 0.01 \quad \beta \in \left[-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2} \right] \quad (\text{AI-A-27})$$

A la statistique isotrope (AI-A-25) pour le choix de la direction de la corde en 3D ne correspond donc pas un choix de direction isotrope pour les cordes 2D. Ces cordes 2D ainsi définies par leur fonction $q(\beta)$ constituent un **nouveau descripteur stéréologique bidimensionnel** pour les matériaux poreux désordonnés homogènes et isotropes, que nous avons baptisé **x-cordes**.

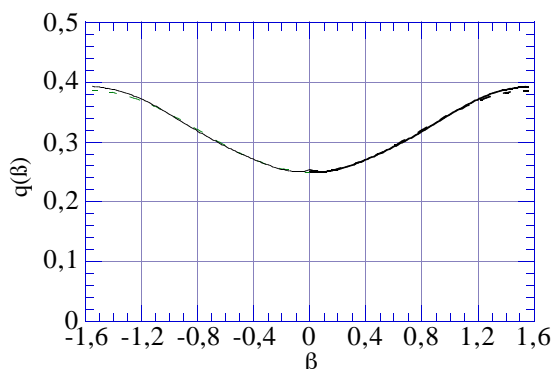


Figure AI-A-23 : Fonction q définissant les x -cordes 2D. En pointillé, l'expression (AI-A-27). En trait continu, le résultat d'une résolution numérique approchée de (AI-A-26)

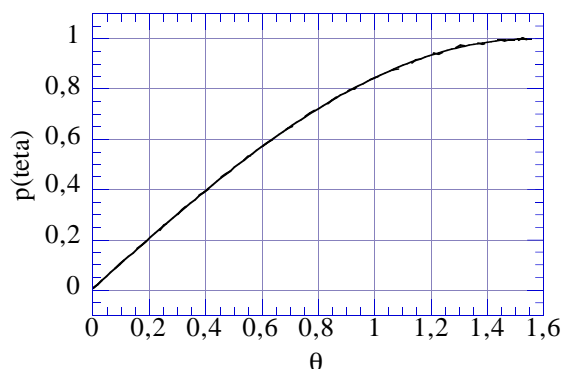


Figure AI-A-24 : En pointillé, fonction p des p -cordes induites en 3D par (AI-A-27), calculée numériquement avec la formule (AI-A-22). En trait continu, fonction p des s -cordes 3D (AI-A-25). Les deux courbes se superposent pratiquement exactement.

3.3.3 Exemple d'une reconstruction 3D de verre de Vycor

Nos résultats ont été testés sur la reconstruction tridimensionnelle par champ gaussien d'un verre de Vycor. Cette structure nous permet en effet de disposer simultanément de représentations 2D et 3D d'un même matériau homogène et isotrope, et nous donne ainsi matière à vérifier nos théories.

Nous avons écrit un programme informatique capable de calculer sur les images 2D les distributions de μ , s et x cordes. Ces distributions sont confrontées ci-dessous à des distribution antérieurement calculées à même la structure 3D par Pierre Levitz.

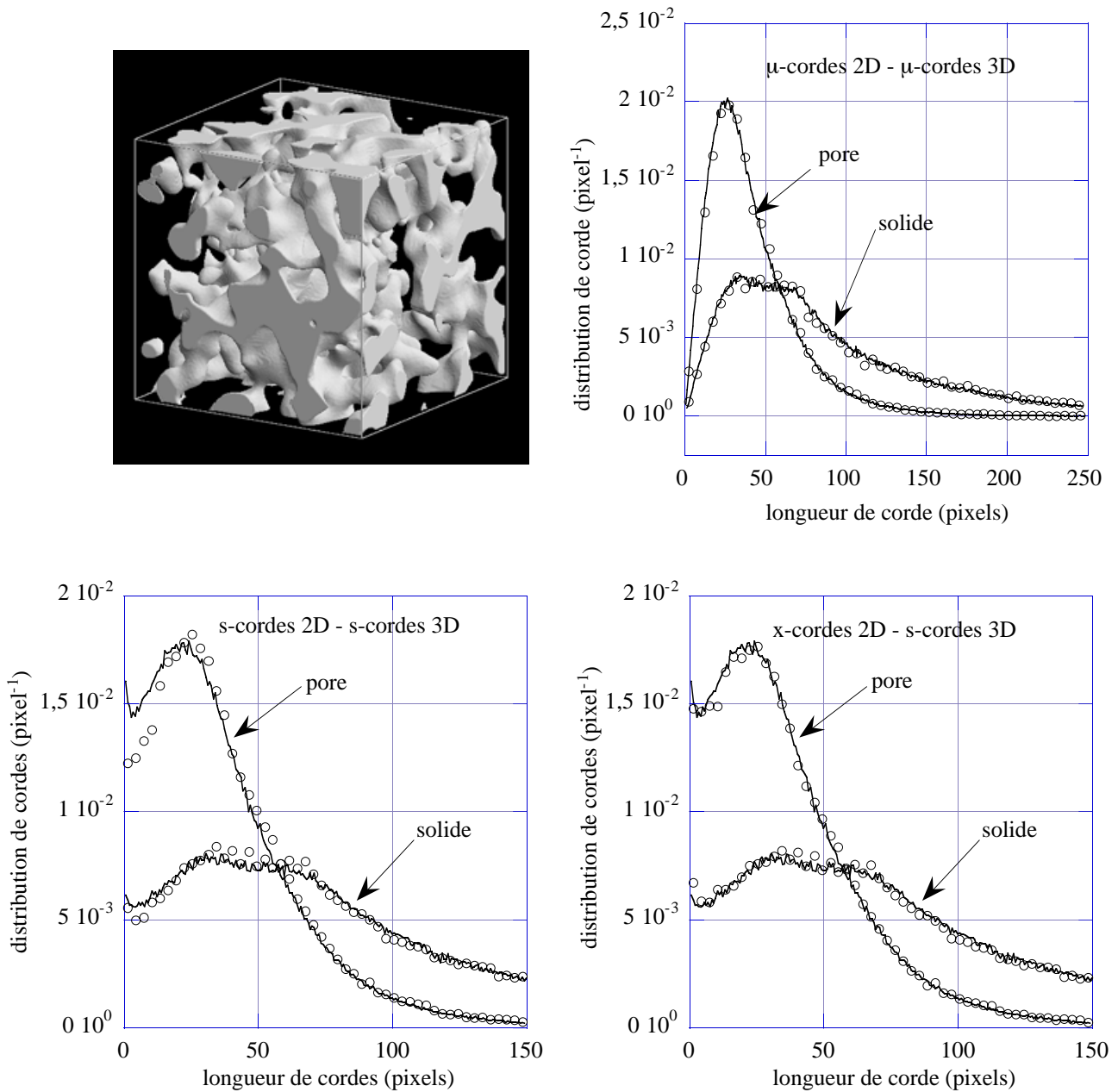


Figure AI-A-25 : Confrontation des distributions de cordes 2D et 3D sur une reconstruction de verre de Vycor. Les distributions 3D sont en lignes continues. Les distributions 2D sont en cercles vides. Les unités de longueur correspondent à la taille de pixels sur les images 2D, et peuvent être considérées ici comme arbitraires.

Tous les résultats annoncés précédemment se vérifient :

- les distributions de μ -cordes 2D et 3D sont quasiment superposables.

- les distributions de s -cordes 2D et 3D présentent de légères différences, en particulier au voisinage de l'origine, preuve qu'elles ne sont pas stéréologiquement équivalentes.

- ces différences disparaissent lorsque les s -cordes 3D sont comparées aux x -cordes 2D, qui sont leur véritable équivalent stéréologique.

3.4 Remarques

- En ce qui concerne les μ -cordes une démonstration beaucoup plus directe de leur équivalence est la suivante, qui utilise leur définition en tant que résultat de l'intersection du matériau poreux avec des droites IUR (c'est à dire, tirées avec une statistique isotrope et uniforme).

Il suffit en fait d'énoncer le résultat de Miles & Davy (1976) à propos des statistiques de génération de sondes géométriques : "Une droite IUR (2D) tirée dans un plan IUR de l'espace 3D tout entier est une droite IUR de l'espace 3D".

- La méthode décrite ici pour trouver des équivalents stéréologiques 2D aux s -cordes peut en fait servir à trouver des équivalents stéréologiques à n'importe quelle type de p -corde 3D. Ce n'est donc pas un descripteur, mais tout une nouvelle famille de nouveaux descripteurs stéréologiques que nous venons de mettre à jour.

ANNEXE I-B

Compléments du chapitre I Aspects transport

- Transport dans le fluide moléculaire non électrolytique
- Les modes de transports en milieu poreux : vue d'ensemble
 - Estimation de la tortuosité en milieu homogène
- *Unification des modèles de diffusion macroscopiques*
 - *Propriétés du coefficient de diffusion $D(t)$*

1. Transport dans le fluide moléculaire

Nous donnons ici les fondements microscopiques et thermodynamiques du transport par diffusion dans le fluide moléculaire.

1.1 Convection, transport par diffusion et autodiffusion

• le mélange fluide à plusieurs constituants

Considérons un fluide en mouvement. Nous le supposons formé d'un mélange de plusieurs constituants. Nous faisons l'hypothèse que leurs molécules sont miscibles, à savoir qu'aucune interaction particulière n'est susceptible de démixer le système (comme dans le cas d'un mélange eau-huile, par exemple). Il peut tout aussi bien s'agir d'un mélange de deux fluides liquides ou gazeux (eau et alcool, oxygène et azote) que le résultat de la dissolution d'un solide dans un solvant ($NaCl$ dans l'eau).

Nous observons ce mélange dans un volume V petit par rapport à l'échelle de l'écoulement, et suffisamment grand pour contenir un nombre N 'très grand' de particules (typiquement, quelques milliers). Nous supposons ce volume en équilibre thermodynamique local, de sorte à pouvoir y définir une pression, une température, et d'autres grandeurs thermodynamiques 'classiques'. Nous notons I le nombre de constituants du mélange, N_i le nombre de particules de chaque type ($1 \leq i \leq I$) dans le volume d'étude, et m_i leurs masses. Dans un repère lié au laboratoire, l'état du volume d'observation est entièrement défini par les positions \vec{r}_j^i et les vitesses \vec{u}_j^i des particules ($1 \leq j \leq N_i$).

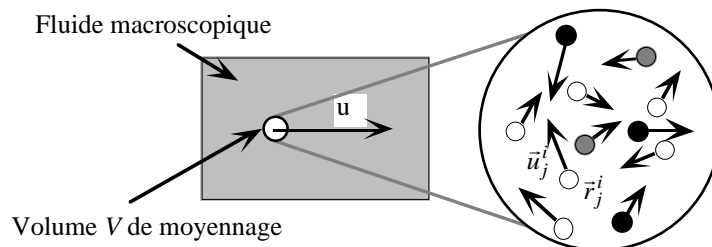


Figure AI-B-1 : Mouvements individuels de particules (blanches, grises et noires) dans le volume de moyennage V .

• le point de vue macroscopique : convection et transport par diffusion

Sur la base de ces définitions, plusieurs grandeurs peuvent être considérées. On peut tout d'abord utiliser le volume V à la manière du volume élémentaire représentatif d'un matériau poreux. Le fluide est alors regardé comme un continuum décrit par des grandeurs locales moyennes. C'est ainsi que sont entre autres définis :

La densité locale du mélange :

$$\rho = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^I N_i m_i \quad (\text{AI-B-1})$$

L'impulsion moyenne par unité de volume :

$$\rho \bar{U} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^{N_i} m_i \bar{u}_j^i \quad (\text{AI-B-2})$$

Le flux moyen d'un constituant particulier :

$$\bar{U}_i = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^{N_i} \bar{u}_j^i \quad (\text{AI-B-3})$$

Notons que l'échelle macroscopique se définit ici par rapport à l'espacement entre les molécules, et que dans le cas d'un fluide enfermé dans un milieu poreux, elle pourra très bien rester très petite devant l'échelle microscopique du matériau.

La vitesse \bar{U} traduit l'écoulement du fluide en tant qu'un flux de masse. Elle caractérise une tendance des molécules à se déplacer dans une direction privilégiée, et forme la **partie 'convective'** du mouvement. Elle trouve son origine dans les champs de pression et/ou les forces extérieures appliquées au fluide qui ont mis le fluide en mouvement. Elle est régie par les lois de la mécanique des fluides et en particulier par l'équation de Navier Stokes :

$$\rho \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial t} + (\bar{U} \cdot \text{grad}) \bar{U} \right) = - \text{grad} P + \eta \Delta \bar{U} + \rho \bar{g} \quad (\text{AI-B-4})$$

où P est le champ de pression, η la viscosité dynamique (locale) du fluide, et \bar{g} le champ de pesanteur ou tout autre force extérieure agissant à distance sur les molécules.

Dans le cas d'un mélange à plusieurs constituant, il peut en outre arriver que les flux \bar{U}_i de chaque constituant ne soient égaux à \bar{U} qu'en moyenne seulement et donc que certains constituants soient animés d'un mouvement d'ensemble $\bar{U}_i - \bar{U}$ par rapport au reste du mélange. Il en résulte de véritables flux de matière à l'échelle macroscopique qui ne peuvent cependant pas être assimilés à un quelconque écoulement : c'est le **transport par diffusion**. Il est caractéristique d'un état hors d'équilibre du système à l'échelle macroscopique, et peut être induit par des différences dans la composition du mélange entre divers points de l'espace. Le transport par diffusion est alors un mécanisme de retour à l'équilibre.

• l'autodiffusion

Revenons maintenant à l'échelle microscopique, et intéressons nous pour un fluide à un seul constituant aux vitesses relatives $(\vec{u}_j - \vec{U})$ (nous avons omis l'indice i pour la vitesse individuelle des molécules). La mécanique statistique nous apprend que lorsque le fluide est localement en équilibre thermodynamique, la vitesse d'agitation thermique d'une molécule de masse m est de l'ordre de $\sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ avec k_B la constante de Boltzman, et T la température. Pour des molécules d'eau à 300°K, l'ordre de grandeur de la vitesse ainsi calculée est de 600 ms^{-1} .

Les vitesses individuelles des molécules sont donc en général très grandes devant leur vitesse moyenne \vec{U} . Cette agitation thermique à l'échelle microscopique peut conduire des molécules à se déplacer sur de grandes distances sans que le moindre mouvement d'écoulement ne soit décelable à l'échelle macroscopique : c'est l'**autodiffusion**. Contrairement au transport par diffusion, l'autodiffusion est caractéristique d'un état d'équilibre thermodynamique du système, et ne mène à aucun changement d'état à l'échelle macroscopique. Le terme de viscosité dans l'équation de Navier-Stokes en est une des manifestations directes.

Dans un mélange à plusieurs constituants, l'autodiffusion coexiste avec le transport diffusif. Elle correspond dans ce cas aux fluctuations des vitesses individuelles \vec{u}_j^i des particules autour des vitesses moyennes \vec{U}_i .

1.2 Autodiffusion moléculaire dans le fluide pur

Nous nous ramenons au cas d'un fluide pur au repos, c'est à dire, sans mouvement à l'échelle macroscopique, au besoin, en utilisant un repère qui se déplace à la vitesse moyenne de celui-ci. Les vitesses \vec{u}_i des particules (nous omettons l'indice supérieur, puisqu'il n'y a plus qu'un seul constituant) sont de moyenne nulle, et ne se rapportent maintenant qu'à l'autodiffusion.

1.2.1 Mouvement Brownien et coefficient d'autodiffusion

Suivons au cours du temps la trajectoire d'une particule isolée, d'indice i_0 . Cette particule effectue une marche au hasard en se cognant d'une voisine à une autre, et en changeant de direction et de vitesse à chaque choc. C'est le **mouvement Brownien**. Ce type de diffusion où seules les collisions entre molécules interviennent est dite **diffusion moléculaire**.

• Modèles d'Einstein et de Langevin

Historiquement, deux équations microscopiques du mouvement ont été proposées pour décrire ce mode de déplacement. Le modèle d'Einstein (1905) suppose qu'à tout moment, la particule est soumise à une force fluctuante $F(t)$ de moyenne nulle représentant l'effet des chocs avec ses voisins. Cette force s'équilibre avec une force de frottement visqueux selon :

$$m\gamma \frac{d\vec{r}_{i0}}{dt} = F(t) \quad (\text{AI-B-5})$$

avec γ homogène à l'inverse d'un temps. Le modèle de Langevin reprend cette équation en y introduisant un terme d'inertie:

$$m \frac{d^2\vec{r}_{i0}}{dt^2} = -m\gamma\vec{u}_{i0} + F(t) \quad (\text{AI-B-6})$$

avec m la masse de la particule. Un point important de ces théories est que $F(t)$ est supposée corrélée sur un temps extrêmement court (beaucoup plus court que $1/\gamma$ dans le modèle de Langevin), et est considérée comme complètement décorrélée à des temps plus longs.

• Le coefficient d'autodiffusion

Les modèles d'Einstein et de Langevin diffèrent lorsqu'on considère les temps courts. En effet, dans le premier cas, la vitesse de la particule se décorréle à la même vitesse que $F(t)$, alors que dans le second cas, le terme d'inertie fait que son temps de corrélation est de l'ordre de $1/\gamma$. Néanmoins, le fait d'imposer des décorrélations 'rapides' au vecteur vitesse conduit les deux approches au même résultat pour le déplacement quadratique moyen aux temps longs devant $1/\gamma$:

$$\langle (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2 \rangle \cong \int_{t_1=0}^t \int_{t_2=0}^t \langle \vec{u}_i(t_1) \vec{u}_i(t_2) \rangle dt \cong 6Dt \quad (\text{AI-B-7})$$

avec :

$$D = \frac{1}{3} \int_{t=0}^{+\infty} \langle \vec{u}_i(t) \vec{u}_i(0) \rangle dt \quad (\text{Formule de Kubo}) \quad (\text{AI-B-8})$$

Les moyennes entre crochets sont faites sur toutes les réalisations possibles de $F(t)$. D est le **coefficient d'autodiffusion** des particules du fluide. Dans la limite des temps longs, il résume à lui seul toute la physique microscopique du mouvement Brownien. Il caractérise la cinétique avec laquelle les molécules peuvent s'éloigner de leur point de départ lorsque le fluide ne s'écoule pas.

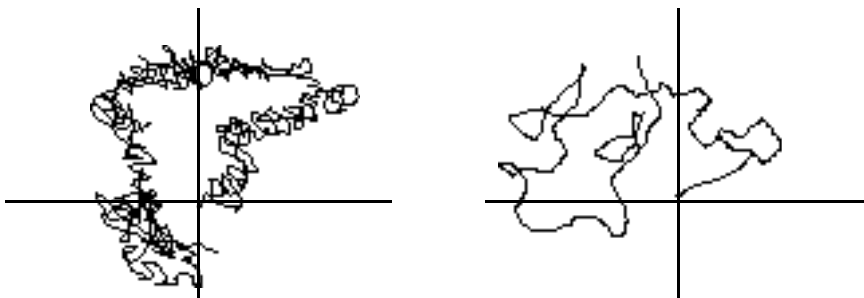


Figure AI-B-2 : Allure de deux trajectoires Browniennes. La particule part de l'intersection des axes. A gauche, modèle d'Einstein. A droite, modèle de Langevin. D'après Bouleau (1988)

1.2.2 Décrire l'autodiffusion : noyau de diffusion et lois de Fick

• Noyau de diffusion

Une première approche pour décrire l'autodiffusion est de chercher un outil théorique qui reste fidèle à l'idée de marche aléatoire du mouvement Brownien. Le noyau de diffusion se définit comme la densité de probabilité qu'une particule partie du lieu \vec{r}_i à l'origine des temps se retrouve au point \vec{r}_f au bout d'un instant t .

$$N(\vec{r}_i, \vec{r}_f, t) \quad (\text{AI-B-9})$$

Il est homogène à des m^{-3} . Il vaut initialement :

$$N(\vec{r}_i, \vec{r}_f, t = 0) = \delta_{\vec{r}_i}(\vec{r}_f) \quad (\text{AI-B-10})$$

où $\delta_{\vec{r}_i}$ représente la distribution de Dirac centrée en \vec{r}_i . Il est normalisé à 1 selon :

$$\int_{\vec{r}_f} N(\vec{r}_i, \vec{r}_f, t) d^3 r_f = 1 \quad (\text{AI-B-11})$$

où l'intégrale court sur tout l'espace accessible à la particule. Le noyau de diffusion n'a pour unique but que de décrire le déplacement des particules, sans aucun regard sur les phénomènes physiques microscopiques mis en jeu. De ce fait, il est adapté aussi bien aux modèles de diffusion moléculaire d'Einstein et de Langevin, qu'aux situations de fluides confinés en milieu poreux où les chocs des particules avec les interfaces doivent aussi être considérés.

• Les lois de Fick

Dans le cadre des modèles de diffusion moléculaire d'Einstein ou de Langevin, une autre description est également possible, basée sur l'expérience de pensée qui suit. Supposons qu'à l'origine des temps, un grand nombre de particules aient été marquées, et notons $C(\vec{r}, t)$ la concentration de ces particules marquées en chaque point de l'échelle macroscopique. Aux temps longs devant la corrélation des vitesses, on montre que l'évolution de l'état de concentration est régit par :

$$\begin{cases} \vec{j} = -D \vec{\nabla} C \\ \frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div} \vec{j} \end{cases} \quad (\text{AI-B-12})$$

\vec{j} est le flux de diffusion des particules marquées, et D le coefficient de diffusion introduit précédemment. La première de ces équations est la **première loi de Fick** : elle relie le flux des particules à leur gradient de concentration. La deuxième est simplement une équation de conservation de la masse.

Précisons également ce que signifie 'temps long' dans le cas présent. Pour l'eau, le temps de corrélation des vitesses peut être estimé par la formule de Stokes : $\frac{1}{\gamma} = \frac{m}{6\pi\eta a}$, où η est la viscosité de l'eau et a la taille de la molécule. Le temps obtenu est de quelques $10^{-15} s$, ce qui est infiniment plus court que les échelles de temps que nous

considérons dans notre travail. Dans l'hypothèse de la diffusion moléculaire, la loi de Fick pourra donc être considérée comme exacte à tous les temps.

En substituant la première loi de Fick dans l'équation de conservation de la masse, nous obtenons une équation d'évolution qui ne porte plus que sur les concentrations : la **deuxième loi de Fick**.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C \quad (\text{AI-B-13})$$

• Liens entre les deux approches

Le formalisme 'loi de Fick' doit être regardé comme plus restrictif que l'approche 'noyau de diffusion'. La loi de Fick est en effet indissociable de l'hypothèse de diffusion moléculaire. Néanmoins, dans le cas où cette hypothèse est valable -et dans ce cas seulement- les deux approches se rejoignent. En effet, par définition du noyau, l'expérience de pensée ci-dessus se résout de manière immédiate :

$$C(\vec{r}, t) = \int_{\vec{r} \odot} C(\vec{r} \odot t = 0) N(\vec{r} \odot \vec{r}, t) d^3 r \odot \quad (\text{AI-B-14})$$

En prenant comme état de concentration initial un pic de Dirac placé en \vec{r}_i , nous voyons que la première loi de Fick s'applique directement au noyau, à condition de ne considérer ce dernier que comme une fonction de \vec{r}_f et de t uniquement et de bloquer la variable \vec{r}_i :

$$\text{pour } \vec{r}_i \text{ fixé : } \begin{cases} \vec{j}_{\vec{r}_i} = -D \vec{\nabla}_{\vec{r}_f} N \\ \frac{\partial N}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}_{\vec{r}_i} \end{cases} \quad (\text{AI-B-15})$$

Le courant de diffusion dépend implicitement de \vec{r}_i , ce qui explique que nous l'ayons mis en indice. La deuxième loi de Fick se transpose alors en :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \Delta_{\vec{r}_f} N \quad (\text{AI-B-16})$$

où $\Delta_{\vec{r}_f}$ est l'opérateur Laplacien 'partiel' restreint au vecteur \vec{r}_f .

On peut ainsi démontrer que le noyau obéit aux deux lois suivantes :

$$N(\vec{r}_i, \vec{r}_f, t_1 + t_2) = \int_{\vec{r} \odot} N(\vec{r}_i, \vec{r} \odot t_1) N(\vec{r} \odot \vec{r}_f, t_2) d^3 r \odot \quad (\text{AI-B-17})$$

$$N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = N(\vec{r}_2, \vec{r}_1, t) \quad (\text{AI-B-18})$$

La première relation traduit le fait que la marche aléatoire du point \vec{r}_i au point $\vec{r} \odot$, puis celle du point $\vec{r} \odot$ au point \vec{r}_f sont décorréélées, ce qui, en langage probabiliste, signifie qu'aux temps longs, le mouvement Brownien est un processus de Markov. La deuxième relation montre quant à elle que l'autodiffusion d'une particule est 'statistiquement symétrique'.

Lorsque le milieu est infini, sans obstacles, la résolution de la loi de Fick mène à un noyau de forme gaussienne (Crank, 1956) :

$$N(\vec{r}_i, \vec{r}_f, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{(\vec{r}_f - \vec{r}_i)^2}{4Dt}} \quad (\text{AI-B-19})$$

1.3 Transport par diffusion dans les mélanges moléculaires miscibles

1.3.1 Le problème du choix de la vitesse de référence

Nous reprenons les notations relatives au mélange à I constituants. Nous définissons les grandeurs supplémentaires :

$$n_i = \frac{N_i}{V} \quad \text{nombre de particules de type } i \text{ par unité de volume}$$

$$\rho_i = m_i \frac{N_i}{V} \quad \text{masse de particules de type } i \text{ par unité de volume}$$

Nous introduisons également pour chaque type de constituant le volume massique partiel v_i . Il s'agit de l'augmentation de volume qu'induirait l'ajout d'une particule de type i dans le système, ramené à la masse de cette particule.

Nous avons tout à l'heure défini les flux de diffusion macroscopiques en utilisant l'écart $\vec{U}_i - \vec{U}$ entre les vitesses moyennes \vec{U}_i de chaque constituant et la vitesse moyenne \vec{U} du fluide. Vidal et al. (1994) ont cependant fait remarquer que la vitesse \vec{U} n'était pas le seul choix possible pour la vitesse de référence, et que selon le problème considéré, d'autres choix pouvaient se révéler plus judicieux. C'est ainsi qu'ils dénombrent trois systèmes de référence :

- **Référence barycentrique**

Si le mélange participe clairement à un problème d'écoulement, il peut être effectivement avantageux d'utiliser la moyenne barycentrique \vec{U} des vitesses des constituants, qui est la vitesse sur laquelle se focalisent les outils de la mécanique des fluides.

- **Référence de Hittorf**

On peut également vouloir donner un rôle particulier à l'un des constituants i_0 du mélange : c'est alors sa vitesse \vec{U}_{i_0} qui sert de vitesse de référence.

- **Référence de Fick**

Un troisième choix d'un grand intérêt pratique est le suivant :

$$\vec{U}^0 = \sum_{i=1}^I v_i \rho_i \vec{U}_i \quad (\text{AI-B-20})$$

C'est cette vitesse -lorsqu'elle est nulle- qui traduit l'immobilité apparente d'un mélange enfermé dans un récipient rigide. Ceci en fait la référence la plus utilisée dans les expériences de laboratoire portant sur l'étude des courants de diffusion.

Les trois vitesses qui viennent d'être présentées sont en fait toutes de la forme :

$$\vec{w} = \sum_{i=1}^I a_i \vec{U}_i \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^I a_i = 1 \quad (\text{AI-B-21})$$

Une fois choisie une vitesse de référence \vec{w} , les flux de diffusion s'écrivent :

$$\vec{J}_i^w = n_i (\vec{U}_i - \vec{w}) \quad (\text{AI-B-22})$$

Tout choix de vitesse de référence permet a priori de décrire le transport par diffusion. Néanmoins, il est clair que \vec{w} conditionne la définition des flux et que les descriptions obtenues dépendront donc de la référence choisie (toutes choses restant égales au plan physique).

1.3.2 Approche thermodynamique du transport diffusif

• source d'entropie irréversible

Le théorème de Prigogine stipule qu'à l'équilibre mécanique, et en conditions isothermes, la source d'entropie irréversible par unité de volume de fluide s'écrit :

$$\sigma_s = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^I \vec{J}_i^w \cdot (\vec{\nabla} \mu_i)_T \quad (\text{AI-B-23})$$

quelque soit la vitesse de référence \vec{w} utilisée. $(\vec{\nabla} \mu_i)_T$ désigne le gradient de potentiel électrochimique à température constante du constituant i à l'échelle macroscopique (où nous nous entendons que les μ_i sont regardés comme des fonctions de P , T et des n_i). L'hypothèse d'équilibre mécanique demande que les forces de pression compensent exactement les forces extérieures appliquées au système. Ceci n'exclut pas le cas d'un fluide en mouvement, mais impose l'absence de toute force visqueuse et rejette également le cas d'un fluide en accélération.

• Théorie de la réponse linéaire

Dans l'expression de σ_s , les flux \vec{J}_i^w apparaissent comme conjugués des affinités $(\vec{\nabla} \mu_i)_T$, et la théorie de la réponse linéaire suggère d'écrire les premiers comme conséquences des deuxièmes, selon :

$$\vec{J}_i^w = -\sum_{j=1}^I L_{ij} (\vec{\nabla} \mu_j)_T \quad (\text{AI-B-24})$$

Les L_{ij} sont des coefficients de transport que seuls un modèle ou des expériences spécifiques permettent de déterminer.

En l'absence de toute information complémentaire sur le système, les L_{ij} devraient être considérés comme des tenseurs d'ordre 2. C'est l'isotropie supposée du fluide qui conduit, via le principe de Curie, à les choisir scalaires. En toute rigueur, dans toute expérience de diffusion, les gradients de concentration devraient pourtant induire localement des directions privilégiées dans le système. Néanmoins, en ce qui concerne les mélanges liquides ou gazeux, l'hypothèse d'isotropie semble toujours être faite implicitement, autant chez Onsager (1945) que chez Vidal et al. (1994), sans faire l'objet de la moindre remarque ou discussion.

• Causes physiques du transport par diffusion

Pour un système isotherme, en présence du champ de pesanteur, les affinités se décomposent selon :

$$(\vec{\nabla} \mu_i)_T = (\vec{\nabla} \mu_i)_{T,P} + v_i m_i \vec{\nabla} P - m_i \vec{g} \quad (\text{AI-B-25})$$

Le transport par diffusion trouve donc son origine :

- dans les gradients de potentiel chimique à pression et température constante $(\vec{\nabla} \mu_i)_{T,P}$. Ce terme est créé par les gradients de concentration $\vec{\nabla} n_i$ à l'échelle macroscopique. Il tend à homogénéiser le mélange.

- dans un terme de poussée d'Archimède, induit par le gradient de pression. ($v_i m_i$ peut en effet être considéré comme le 'volume' monopolisé par une particule du fluide i).

- dans un terme de pesanteur. Pesanteur et poussée d'Archimède tendent ensemble à séparer verticalement les constituants en fonction de leur masse volumique apparente $1/v_i$.

Considérons maintenant l'importance relative des trois contributions pour une espèce i non-ionique diluée dans un 'solvant' (liquide ou gazeux). Son potentiel chimique s'écrit avec une bonne approximation : $\mu_i = Cste(P, T) + kT \ln n_i$, d'où :

$$(\vec{\nabla} \mu_i)_{P,T} = kT \frac{\vec{\nabla} n_i}{n_i} \quad (\text{AI-B-26})$$

On peut en outre raisonnablement dire que les termes de barodiffusion et de pesanteur, à défaut d'être égaux (comme c'est pourtant le cas pour les molécules d'un fluide pur), restent du même ordre de grandeur. La condition pour que $v_i m_i \vec{\nabla} P$ et $m_i \vec{g}$ soient en compétition avec $(\vec{\nabla} \mu_i)_{P,T}$ est alors :

$$kT \frac{\|\vec{\nabla} n_i\|}{n_i} \approx m_i g \quad (\text{AI-B-27})$$

A 300K, pour des molécules de 100g de masse molaire, on obtient :

$$\frac{\|\vec{\nabla}n_i\|}{n_i} \approx 4.10^{-4} m^{-1} \quad (\text{AI-B-28})$$

Ceci montre que pour des expériences 'de paille', tout au plus de quelques centimètres de haut, la gravité et la poussée d'Archimède sont incapables de créer un effet de séparation mesurable. Sauf à travailler en macrogravité avec une centrifugeuse, nous pouvons donc regarder les gradients de concentration comme unique cause du transport par diffusion, et considérer sans crainte notre système comme isobare et non-pesant. Les lois de transport se simplifient ainsi en :

$$\vec{J}_i^w = - \sum_{j=1}^I L_{ij} \cdot (\vec{\nabla}\mu_j)_{P,T} \quad (\text{AI-B-29})$$

• Relations de Onsager

Les coefficients L_{ij} ne sont pas tous indépendants. Ils sont reliés entre eux par les relations de Onsager (1931). Ces relations prennent leur origine dans la symétrie des lois de la mécanique au niveau microscopique lorsque l'on change le signe du temps. Dans notre cas particulier, elles stipulent que la matrice des L_{ij} est symétrique, à condition qu'elle serve à relier entre eux des flux et des affinités conjugués indépendants. Or, il est d'une part facilement vérifiable que :

$$\sum_{i=1}^I \frac{a_i}{n_i} \vec{J}_i^w = 0 \quad (\text{AI-B-30})$$

où les a_i sont les coefficients qui définissent la vitesse de référence. D'autre part, la relation de Gibbs-Duhem -qui découle de l'extensivité de l'enthalpie libre du système- relie dans les conditions isobares, isothermes et d'équilibre mécanique les affinités selon (Atkins, 1982) :

$$\sum_{i=1}^I n_i (\vec{\nabla}\mu_i)_{P,T} = 0 \quad (\text{AI-B-31})$$

Pour écrire les relations de Onsager, il faut donc au préalable réécrire la production d'entropie en ne faisant intervenir que les $(I-1)$ flux et affinités indépendants afin de déterminer les nouveaux couples (flux-affinités) conjugués. En choisissant d'éliminer \vec{J}_I^w et $(\vec{\nabla}\mu_I)_{P,T}$, on trouve :

$$\sigma_s = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^{I-1} \vec{J}_i^w \cdot \vec{X}_i^w \quad \text{avec} \quad \vec{X}_i^w = \sum_{j=1}^{I-1} A_{ij}^w (\vec{\nabla}\mu_j)_{P,T} \quad \text{et} \quad A_{ij}^w = \delta_{ij} + \frac{a_i n_j}{a_I n_i} \quad (\text{AI-B-32})$$

Les lois de transport deviennent ainsi :

$$\vec{J}_i^w = - \sum_{j=1}^{I-1} L_{ij}^w \vec{X}_j^w = - \sum_{j=1}^{I-1} \sum_{k=1}^{I-1} L_{ij}^w A_{jk}^w (\vec{\nabla}\mu_k)_{P,T} \quad (1 \leq i \leq I-1) \quad (\text{AI-B-33})$$

Les L_{ij}^w sont $(I-1)^2$ nouveaux coefficients de transport qui s'expriment -bien que cela n'ait pas de réel intérêt- en fonction des L_{ij} en identifiant les formules (AI-B-29) et (AI-B-33).

Le second principe de la thermodynamique impose que la matrice L_{ij}^w soit définie positive. Les flux et les affinités considérés étant maintenant indépendants, nous pouvons écrire les relations de Onsager :

$$L_{ij}^w = L_{ji}^w \quad (1 \leq i, j \leq I-1) \quad (\text{AI-B-34})$$

Le nombre de coefficients L_{ij}^w indépendants tombe ainsi à $\frac{1}{2}I(I-1)$.

• Conclusion quant aux apports de la thermodynamique

La thermodynamique nous apprend d'une part que le transport par diffusion dans un mélange à plusieurs constituants est un phénomène irréversible hors équilibre qui crée de l'entropie. De ce point de vue, il s'oppose à l'autodiffusion du fluide pur qui elle était caractéristique d'un état d'équilibre. Dans la majorité des expériences de paillasse, ce transport trouve son origine dans les gradients de concentration.

Une description correcte du transport dans un mélange à I constituants ne doit prendre en compte que $(I-1)$ flux indépendants et $(I-1)$ gradients de concentration. Les lois de transport ne font intervenir que $\frac{1}{2}I(I-1)$ coefficients indépendants qui doivent être déterminés de manière empirique.

Il convient cependant de rappeler que ces résultats ont été obtenus pour des conditions isothermes, isobares, et d'équilibre mécanique.

1.3.3 Loi de Fick généralisée

L'approche thermodynamique conduit à exprimer les flux de diffusion en fonction des gradients de potentiel électrochimique. Néanmoins, il est souvent plus intuitif de travailler à partir des gradients de concentration. Les gradients de potentiel électrochimiques s'expriment en fonction de ces derniers selon :

$$(\vec{\nabla} \mu_i)_{P,T} = \sum_{j=1}^{I-1} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{P,T, n_k \neq j} \vec{\nabla} n_j \quad (\text{AI-B-35})$$

où les potentiels sont considérés comme des fonctions de P , de T , et des $(I-1)$ premières concentrations n_i uniquement. Il vient :

$$\vec{J}_i^w = - \sum_{j=1}^{I-1} \sum_{k=1}^{I-1} \sum_{l=1}^{I-1} L_{ij}^w A_{jk}^w \mu_{k,l} \vec{\nabla} n_l \quad (1 \leq i \leq I-1) \quad (\text{AI-B-36})$$

En posant, pour alléger les notations :

$$\mu_{i,j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_{k \neq j}} \quad \text{et} \quad D_{ij}^w = \sum_{k=1}^{I-1} \sum_{l=1}^{I-1} L_{ik}^w A_{kl}^w \mu_{l,j} \quad (\text{AI-B-37})$$

nous obtenons la **loi de Fick généralisée** :

$$\vec{J}_i^w = - \sum_{j=1}^{I-1} D_{ij}^w \vec{\nabla} n_j \quad (1 \leq i \leq I-1) \quad (\text{AI-B-38})$$

Sa particularité est l'existence de termes croisés entre flux et gradients de concentration de constituants différents : elle a été originalement proposée par Onsager (1945). Les D_{ij}^w sont homogènes à des $m^2 s^{-1}$ et sont appelés coefficients de diffusion du système. Ils dépendent non seulement de l'état local (P , T , n_i) du fluide, mais également de la vitesse de référence \vec{w} qui a été choisie pour définir les flux de diffusion.

Les D_{ii}^w sont appelés termes principaux, et les D_{ij}^w ($i \neq j$) les termes croisés. Les termes croisés sont souvent petits devant les termes principaux, et atteignent tout au plus 10% de la valeur de ces derniers (Vidal et al., 1994). En général, la matrice des D_{ij}^w n'est pas symétrique, sauf dans le cas où la vitesse du constituant I est choisie comme vitesse de référence. Les relations de Onsager sur les L_{ij}^w se manifestent sur les coefficients de diffusion par les $\frac{1}{2}(I-1)(I-2)$ relations suivantes :

$$\sum_{i=1}^{I-1} \sum_{k=1}^{I-1} D_{im}^w A_{ik}^w \mu_{k,l} = \sum_{i=1}^{I-1} \sum_{k=1}^{I-1} D_{il}^w A_{ik}^w \mu_{k,m} \quad (\text{AI-B-39})$$

$$(1 \leq m, l \leq I-1)$$

Dans le cas d'un mélange à deux constituants, le système (AI-B-38) se résume à la première loi de Fick :

$$\vec{J}_1 = -D^w \vec{\nabla} n_1 \quad (\text{AI-B-40})$$

C'est dans ce contexte du transport dans un mélange à deux constituants que Fick (1855) a proposé cette relation sur des bases purement empiriques.

1.3.4 Cas des mélanges non-électrolytiques dilués

La loi de Fick généralisée présente trois difficultés principales. Tout d'abord, le flux de diffusion d'un constituant dépend des gradients de concentration de tous les autres constituants du système. Ensuite, les coefficients de diffusion dépendent eux aussi des concentrations, ce qui rend les équations de diffusion fondamentalement non-linéaires. Enfin, l'ensemble des coefficients de transport dépend de la vitesse de référence choisie.

La limite des mélanges dilués (gazeux ou liquides, mais toujours non-électrolytiques) présente de ce point du vue d'importantes simplifications :

1 - Dans ces mélanges, les $(I-1)$ premiers constituants (solutés) ont des concentrations négligeables devant celle du constituant I qui est appelé solvant (ou fluide porteur). Prendre pour vitesse de référence la référence barycentrique ou la référence de Fick revient ainsi toujours à choisir la référence de Hittorf liée au solvant. Le choix de la vitesse de référence perd donc son incidence dramatique sur les coefficients de transport.

2 - Il est évident qu'aucune cause physique ne peut engendrer un flux chez une espèce absente du mélange. Dans la limite des faibles concentrations, les coefficients de diffusion croisés sont donc nuls.

3 - Enfin, la présence des solutés ne représente qu'une faible perturbation du système. Les coefficients de diffusion principaux peuvent ainsi être considérés comme constants.

Les équations du transport par diffusion deviennent donc :

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} n_i \quad (1 \leq i \leq I-1) \quad (\text{AI-B-41})$$

où la vitesse de référence est celle du solvant. Il s'agit de $(I-1)$ lois de Fick linéaires et indépendantes.

Il est facile de vérifier que les relations de Onsager sont encore respectées. D'une part, la condition de dilution implique en effet :

$$A_{ij}^w = \delta_{ij} + \frac{a_i n_j}{a_I n_i} \approx \delta_{ij} \quad (\text{AI-B-42})$$

D'autre part, le potentiel chimique d'une espèce diluée se met sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) + kT \ln n_i \quad \text{d'où} \quad \mu_{i, j \neq i} = 0 \quad (\text{AI-B-43})$$

Les relations (AI-B-39) se réduisent ainsi à $0 = 0$ dans tous les cas, et ne nous apprennent en fait rien d'important sur le système.

1.4 Remarques

• Importance de l'hypothèse moléculaire

La distinction entre convection, transport par diffusion et autodiffusion a été faite en considérant des moyennes dans un petit volume d'observation. Ce travail n'a de sens que si les molécules y sont suffisamment nombreuses et les collisions entre elles suffisamment fréquentes pour y assurer un équilibre thermodynamique local. Sans cette hypothèse dite du 'fluide moléculaire', les théories classiques de la mécanique des fluides, les modèles de mouvement Brownien ainsi que la thermodynamique du transport par diffusion s'effondrent. Nous devons garder cela à l'esprit lorsque nous abordons le transport en milieu poreux.

- **Du rôle fédérateur de la loi de Fick**

Moyennant certaines approximations et restrictions :

- conditions isothermes
- approximation isobare
- équilibre mécanique
- espèces diffusantes non-électrolytiques diluées

le transport par diffusion peut être décrit par une loi de Fick linéaire identique à celle qui décrit l'autodiffusion. Bien que les deux phénomènes soient d'origines différentes, ils peuvent ainsi être abordés de manière conjointe dans l'étude des propriétés mathématiques de cette équation.

2. Transport en milieu poreux saturé : vue d'ensemble

Nous présentons de manière générale les phénomènes physiques mis en jeu dans les divers processus de transport en milieu poreux. La diffusion et la dispersion sont abordés ici plus dans un esprit de description de phénomènes, et de manière beaucoup moins technique qu'au chapitre I.

2.1 Les trois grands modes de transport moléculaire

Nous considérons un matériau dont le réseau poreux a été entièrement saturé avec un fluide. Nous supposons surtout que les molécules du fluide sont suffisamment resserrées et les pores suffisamment gros pour que l'hypothèse moléculaire soit valable en tout point intérieur au réseau. La distinction entre la convection et 'les' diffusions qui a pu être faite pour le fluide moléculaire permet de définir ici trois modes de transport bien distincts : l'écoulement, la diffusion (transport et/ou autodiffusion), et la dispersion.

2.1.1 Écoulement

- **Équations microscopiques du mouvement**

L'écoulement correspond à la mise en convection du fluide dans les pores sous l'effet d'un gradient de pression. Il continue à être décrit à l'échelle microscopique du matériau poreux -qui est supposée être une échelle macroscopique pour le fluide- par l'équation de Navier Stokes. Celle-ci est alors assortie sur les interfaces de conditions limites de non-glissement.

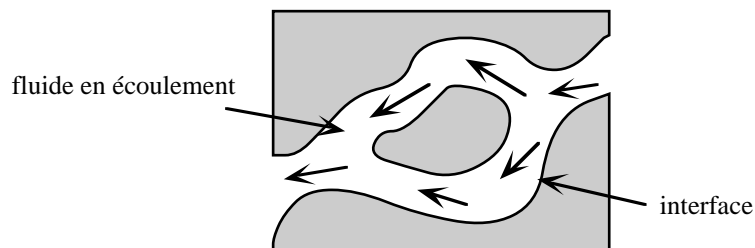


Figure AI-B-3 : Fluide en écoulement dans un réseau poreux

Dans les pores :

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{U}}{\partial t} + (\vec{U} \cdot \text{grad}) \vec{U} \right) = - \vec{\text{grad}} P + \eta \Delta \vec{U} + \rho \vec{g} \quad (\text{AI-B-44})$$

A l'interface (dans un repère lié au matériau) :

$$\vec{U} = 0 \quad (\text{AI-B-45})$$

Ce transport est généralement étudié à l'échelle macroscopique. On cherche alors à relier le flux volumique macroscopique \vec{v} du fluide au gradient moyen de pression $\vec{\nabla}P$ -les moyennes étant prises sur des volumes de la taille du VER-.

• Petits écoulements : loi de Darcy

La loi de Darcy présentée au Chapitre I répond à cette question dans la limite des écoulements faibles en régime stationnaire. Elle permet, en négligeant le membre de gauche dans l'équation de Navier-Stokes, de relier \vec{v} linéairement à $\vec{\nabla}P$ via un tenseur de perméabilité \underline{k} selon :

$$\vec{v} = \frac{1}{\eta} \underline{k} (-\vec{\nabla}P + \rho \vec{g}) \quad (\text{Loi de Darcy}) \quad (\text{AI-B-46})$$

avec η la viscosité du fluide, ρ sa masse volumique, et \vec{g} le champ de pesanteur dirigé vers le bas. Initialement proposée sur des bases empiriques (Darcy, 1856), elle a depuis été démontrée (cf. Sahimi, 1995, Chap. 8).

Le flux \vec{v} est homogène à une vitesse. Il est également dit 'vitesse de Darcy'. Il s'exprime en fonction de la vitesse moyenne $\langle \vec{U} \rangle$ dans les pores du VER et de la porosité ϕ du matériau par :

$$\vec{v} = \phi \langle \vec{U} \rangle \quad (\text{AI-B-47})$$

• Grands écoulements : régimes non-linéaires

La loi de Darcy linéaire n'est valable que lorsque l'écoulement est suffisamment lent pour négliger les effets d'inertie. Pour des écoulements plus forts -même stationnaires-, le terme en $\rho(\vec{U} \cdot \text{grad}) \vec{U}$, loin d'être négligeable, peut s'avérer prépondérant dans l'équation de Navier-Stokes. La loi de Darcy devient alors non linéaire, avec un flux qui évolue comme la racine carrée des sollicitations extérieures.

2.1.2 Diffusion

Elle correspond, comme dans le cas du fluide moléculaire non-confiné, aux mouvements hors-convection des molécules. Dans le cas des milieux poreux cependant, on ne parle de diffusion que lorsque dans un repère lié au matériau la convection est nulle ou négligeable.

La distinction **autodiffusion - transport par diffusion** s'applique toujours, selon que l'on traite de l'agitation thermique d'un fluide à l'équilibre, où de la traversée du matériau par un flux de traceur -comme dans l'expérience de pensée du chapitre I avec laquelle a été défini le tenseur de tortuosité-.

Au niveau microscopique, les lois de transport établies pour le fluide non-confiné s'appliquent encore à l'intérieur des pores. En revanche, l'interface du matériau peut jouer un rôle qui dépasse largement le simple effet d'obstacle géométrique, en particulier à cause du phénomène d'adsorption.

• l'interaction gaz-paroi

Quand le matériau est saturé avec un gaz, les molécules adsorbées peuvent représenter une part importante des masses fluides qui circulent dans le matériau. Si de plus les conditions d'adsorption sont favorables, un film fluide continu peut se développer sur les parois des pores, susceptible lui même d'être alors le lieu de phénomènes de transport bidimensionnels.

L'adsorption met en jeu des énergies de même ordre de grandeur que l'agitation thermique (quelques kJ/mol , cf. Baroghel-Bouny et Chaussadent, 1993). Au cours de ses déplacements, une molécule gazeuse peut donc composer sa marche entre diffusion gazeuse et diffusion de surface au gré de désorptions et réadsorptions successives. Les coefficients de diffusion de surface sont souvent du même ordre de grandeur que les coefficients de diffusion en phase liquide.

Rose (1963) reconnaît dans la diffusion de surface un mécanisme important pour le transfert de vapeur d'eau à travers le ciment. Plus récemment, Tuchlenski et al. (1998) ont observé un tel phénomène avec du propane et du gaz carbonique dans un verre de Vycor. Dans leur système, bien que le coefficient de diffusion de surface soit inférieur de 4 ordres de grandeur au coefficient de diffusion en phase gazeuse, la phase adsorbée représente une telle quantité de matière que la diffusion de surface participe de manière mesurable au transport du fluide à travers le matériau. Dans leur travail, ils citent également un cas de diffusion de sulfure d'hydrogène à travers une alumine possédant des pores de 300 nm de diamètre (Sloot, 1991), où la diffusion de surface serait estimée seule responsable de 40% du flux total de matière.

• l'interaction liquide-paroi

Lorsque le matériau est saturé avec un liquide pur, l'adsorption est toujours présente. Elle ne se manifeste plus directement par une densification du fluide sur l'interface, car il est difficile de faire beaucoup plus dense qu'un liquide. Elle correspond plutôt à l'existence d'interactions particulières entre les molécules et la matrice solide, dues par exemple aux propriétés de mouillage. C'est ce même type d'interaction qui est à l'origine de la déformation du diagramme de phase des fluides en milieu confiné, déformations elles mêmes à la base des méthodes BET, BJH et de thermoporométrie.

L'ordre de grandeur de l'épaisseur perturbée est de quelques tailles moléculaires, soit typiquement 1 nm dans le cas de l'eau. Ainsi, la proportion de fluide perturbé ne tombe en dessous de 1% que pour des pores de taille supérieure à quelques centaines de nm . L'adsorption devient alors un phénomène négligeable vis à vis du transport par diffusion, car elle ne 'consomme' qu'une faible fraction du fluide.

• **Transport par diffusion dans un mélange liquide dilué**

En revanche, dans le cas d'un mélange liquide dilué, l'adsorption d'un soluté peut mobiliser une part mesurable de celui-ci. De plus, rien ne devrait s'opposer, en théorie, à ce qu'une diffusion de surface ait lieu. Néanmoins, aucun des ouvrages ou travaux que nous avons rencontrés et traitant d'adsorption ne concède la moindre mobilité aux espèces adsorbées.

Dans le cas particulier des mélanges dilués, les équations du transport par diffusion d'un soluté deviennent :

- en tout point intérieur à l'espace poral :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \Delta C \quad (\text{AI-B-48})$$

- en tout point de l'interface :

$$D_0 \vec{n} \cdot \vec{\nabla} C = \frac{\partial A}{\partial t} \quad (\text{AI-B-49})$$

avec \vec{n} la normale à l'interface dirigée vers les pores, et A la quantité d'espèces adsorbées par unité de surface. Dans l'hypothèse d'équilibre instantané :

$$A = A_{eq}(C) \text{ d'où } \frac{\partial A}{\partial t} = \frac{dA_{eq}}{dC} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{AI-B-50})$$

A_{eq} n'est fonction que de la concentration C au voisinage de l'interface, et définit l'isotherme d'adsorption de l'espèce étudiée.

En ce qui concerne le transport par diffusion à l'échelle macroscopique, les équations microscopiques conduisent en régime stationnaire à la loi de Fick effective :

$$\langle \vec{j} \rangle = -D_0 \left(\frac{1}{\tau} \right) \vec{\nabla} C_{macro} \quad (\text{AI-B-51})$$

Cette loi reste la même qu'il y ait ou non adsorption, tant que la couche adsorbée n'est pas elle-même un lieu de transport. $\langle \vec{j} \rangle$ et C_{macro} sont les moyennes à l'échelle du VER du flux et de la concentration de traceur dans les pores. De même que nous avons dû distinguer vitesse de Darcy et vitesse moyenne du fluide pour la convection, $\langle \vec{j} \rangle$ doit être ici différencié du véritable flux macroscopique qui est en fait $\phi \langle \vec{j} \rangle$. $\left(\frac{1}{\tau} \right)$ est le tenseur de tortuosité du matériau.

• **Autodiffusion dans le fluide pur**

En ce qui concerne l'autodiffusion du fluide pur, l'image du mouvement Brownien est encore valable en milieu poreux. Dans l'hypothèse moléculaire, les modèles du type Einstein et Langevin peuvent s'appliquer à l'intérieur des pores, à condition d'y adjoindre les spécificités des interactions avec l'interface.

Quand les pores sont suffisamment grands pour que les interactions fluide-paroi autres que purement stériques puissent être négligées, les rencontres avec l'interface sont des événements rares comparé au nombre de chocs que les molécules subissent de la part de leurs voisins. La manière précise dont les rencontres molécules-paroi se produisent semble alors n'avoir aucune incidence mesurable sur les trajectoires

obtenues. En particulier, dans les simulations numériques de marche aléatoires en régime moléculaire, les algorithmes utilisés pour gérer les collisions avec l'interface sont nombreux (Tomadakis et Sotirchos, 1993, Meyerhoff et Hesse, 1997, Burganos, 1998, Schwartz et al., 1994, Bhattacharya et al., 1996), mais n'influent pas sur le résultat des simulations du moment qu'ils n'agissent que dans un domaine très réduit près des parois des pores.

Si $\vec{r}_i(t)$ représente la trajectoire au cours du temps de la particule i , le résultat (AI-B-7) s'étend pour des temps longs dans le matériau isotrope selon :

$$\langle (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2 \rangle \approx 6 \frac{D_0}{\tau} t \quad (\text{AI-B-52})$$

où τ est la tortuosité du matériau. Le fait de ne pas retrouver le même coefficient de diffusion que dans le cas non-confiné ne signifie pas que la formule de Kubo (AI-B-8) est caduque. La géométrie des pores impose en fait ici sur les vitesses des molécules des corrélations nouvelles, qui se maintiennent pendant tout le temps nécessaire à l'exploration d'un VER. Ces corrélations, bien qu'infimes, ne peuvent pas être négligées. Les temps longs dont il est question doivent ainsi l'être devant le temps d'exploration du VER, et non plus seulement devant le temps d'autocorrélation des vitesses du fluide isolé. Pour de l'eau enfermée dans des pores de l'ordre du micron, ce temps passe typiquement de quelques 10^{-15} s à quelques 10^{-4} s.

2.1.3 Dispersion

• Définition

La dispersion, dite encore 'dispersion de traceur', considère le mouvement d'un soluté qui diffuse dans un fluide porteur en écoulement. L'expérience type correspondante est la suivante :

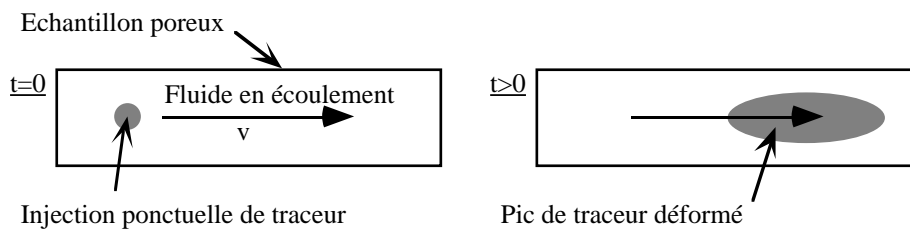


Figure AI-B-4 : Schéma de principe de l'expérience de dispersion de traceur

Un traceur est injecté de manière très localisée dans un écoulement stationnaire. Le solvant est supposé incompressible. Au cours du temps, le 'pic de traceur' est entraîné par le courant et se déplace ainsi à travers le matériau, tout en se déformant. A vitesse d'écoulement nulle, le problème est simplement celui de l'étalement du pic par diffusion et éventuellement adsorption. En présence d'écoulement, cet étalement devient également sensible aux inhomogénéités du champ de vitesse à l'intérieur des pores.

• **Équations microscopiques en régime moléculaire**

Les équations microscopiques concensuellement admises pour décrire ce problème sont (Sahimi, 1995, Chap. 9, Adler, 1992, Chap. 3) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{U} \cdot \vec{\nabla} C = D_0 \Delta C \text{ en tout point intérieur aux pores} \quad (\text{AI-B-53})$$

\vec{U} est le champ de vitesse du fluide porteur, C la concentration locale de traceur, et D_0 son coefficient de diffusion dans le fluide. Le transport du traceur consiste donc en une advection à la vitesse du solvant, combinée à une diffusion dans celui-ci. Notons que dans ce type de modélisation, la loi de Fick est utilisée hors du cadre strict dans lequel elle a été établie. En effet, un écoulement stationnaire en milieu poreux résulte avant tout d'un équilibre entre forces de dissipation visqueuses et forces de pression. Ainsi, l'hypothèse d'équilibre mécanique, nécessaire à la dérivation thermodynamique de la loi de Fick, et qui demande que les forces visqueuses soient absentes, ne peut donc jamais être vérifiée.

Le champ de vitesse étant nul sur les interfaces, les conditions aux limites du problème sont les mêmes que celles du transport par diffusion, à savoir :

$$D_0 \vec{n} \cdot \vec{\nabla} C = \frac{\partial A}{\partial t} \quad (\text{AI-B-54})$$

avec :

$$A = A_{eq}(C) \quad (\text{dans l'hypothèse d'équilibre d'adsorption instantané}) \quad (\text{AI-B-55})$$

• **Le modèle macroscopique 1D de Lapidus et Amundson**

Un modèle unidimensionnel attribué à Lapidus et Amundson (1952) décrit la dispersion à l'échelle macroscopique, en négligeant tout phénomène d'adsorption :

$$\phi \frac{\partial C_{macro}}{\partial t} + v \frac{\partial C_{macro}}{\partial x} = D^* \frac{\partial^2 C_{macro}}{\partial x^2} \quad (\text{AI-B-56})$$

v est la vitesse de Darcy de l'écoulement, et D^* est appelé coefficient de dispersion. Il est homogène à des $m^2 s^{-1}$ et rend compte de la vitesse de déformation du pic au cours du temps. C_{macro} est la concentration de traceur à l'intérieur des pores moyennée à l'échelle du VER. Ce modèle trop simpliste ne permet cependant pas de faire apparaître les principales caractéristiques de la dispersion. Pour ce faire, nous devons y intégrer l'adsorption -ce qu'avaient en fait déjà fait Lapidus et Amundson dans leur article-, et passer en 3 dimensions.

• **Le modèle gaussien 3D avec adsorption linéaire**

L'adsorption linéaire et instantanée est la plus aisée à prendre en compte. Avec notre système de notation, nous posons :

$$A_{eq}(C) = K_s C \quad (\text{AI-B-57})$$

avec K_s un coefficient d'adsorption surfacique homogène à une longueur. La matière adsorbée est directement incorporée sous cette forme dans le bilan de masse à l'échelle macroscopique. Le passage en 3 dimensions se fait dans le cadre d'un écoulement unidirectionnel en milieu isotrope, en prenant en compte le fait expérimental que le pic de traceur s'étale en général plus rapidement dans le sens de l'écoulement que dans le sens transverse.

On obtient ainsi pour un écoulement suivant l'axe des x :

$$\phi R \frac{\partial C_{macro}}{\partial t} + v \frac{\partial C_{macro}}{\partial x} = D_{//} \frac{\partial^2 C_{macro}}{\partial x^2} + D_{\perp} \left(\frac{\partial^2 C_{macro}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_{macro}}{\partial z^2} \right) \quad (\text{AI-B-58})$$

R est un 'facteur de retard' (Van Genuchten et Wierenga, 1976) qui rend compte uniquement des effets d'adsorption. Il s'exprime en fonction de K_s , de la surface spécifique s du matériau et de la porosité selon :

$$R = 1 + \frac{sK_s}{\phi} \quad (\text{AI-B-59})$$

Pour un traceur injecté à l'origine des temps sous forme d'un pic de Dirac au point origine de l'espace :

$$C_{macro}(x, y, z, t = 0) = \delta \quad (\text{AI-B-60})$$

la résolution de cette équation donne :

$$C_{macro}(x, y, z, t > 0) = \frac{\phi^{3/2} R^{3/2}}{D_{\perp} D_{//}^{1/2} (4\pi t)^{3/2}} e^{-\phi R \left(\frac{(x - \frac{v}{\phi R} t)^2}{4D_{//} t} + \frac{y^2 + z^2}{4D_{\perp} t} \right)} \quad (\text{AI-B-61})$$

Ce modèle qui 'transforme les pics de Dirac en gaussiennes' est lui même qualifié de 'modèle gaussien'.

• Importance du facteur de retard

Le pic avance dans le matériau à la vitesse moyenne $\frac{v}{\phi R}$. La présence du facteur de retard R montre qu'en présence d'adsorption, la vitesse du traceur est inférieure à la vitesse moyenne d'écoulement du fluide qui l'entraîne. Cet effet peut servir à séparer des molécules en fonction de leurs propensions à s'adsorber. C'est là le principe des techniques de chromatographie. Le même facteur R agit également sur l'étalement du pic, dont les extensions longitudinale et latérale progressent respectivement comme $\sqrt{\frac{D_{//} t}{\phi R}}$ et $\sqrt{\frac{D_{\perp} t}{\phi R}}$.

• Les différents régimes et mécanismes de la dispersion

Les coefficients de dispersions longitudinaux dépendent simultanément de la vitesse d'écoulement du fluide et du coefficient de diffusion du traceur. L'importance relative des deux phénomènes se mesure avec le nombre de Péclet :

$$Pe = \frac{aU}{D} \quad (\text{AI-B-62})$$

U représente ici l'ordre de grandeur de la vitesse d'écoulement à l'échelle microscopique, et a la taille caractéristique des pores.

Dans la limite des faibles vitesses d'écoulement, ($Pe < 0.3$) ils se déduisent du coefficient de transport par diffusion selon :

$$D_{//} = D_{\perp} = \phi \frac{D_0}{\tau} \quad (\text{AI-B-63})$$

Le traceur s'étale ainsi de manière isotrope par rapport à son centre de gravité.

A l'autre extrême, dans la limite des fortes vitesses d'écoulement ($Pe > 300$), l'étalement du pic trouve essentiellement son origine dans les courants du solvant à l'échelle microscopique (Guyon et Hulin, 1998). Le mécanisme de la dispersion est alors double. D'une part les chemins d'écoulement pour aller d'une zone à une autre du matériau sont multiples, et certains plus longs et/ou plus lents que d'autres. D'autre part le profil de vitesse dans un pore est en général inhomogène, avec des vitesses plus faibles près des parois. Dans leur cheminement à travers le matériau, certaines molécules de traceur prennent ainsi de l'avance, du retard, ou encore se décalent latéralement par rapport à leurs voisines, au gré des courant empruntés -la dispersion due aux inhomogénéités de vitesse à l'intérieur d'un même pore est encore dite 'dispersion de Taylor'. Le point important est que l'étalement du pic de traceur se fait alors à la vitesse des écoulements microscopiques.

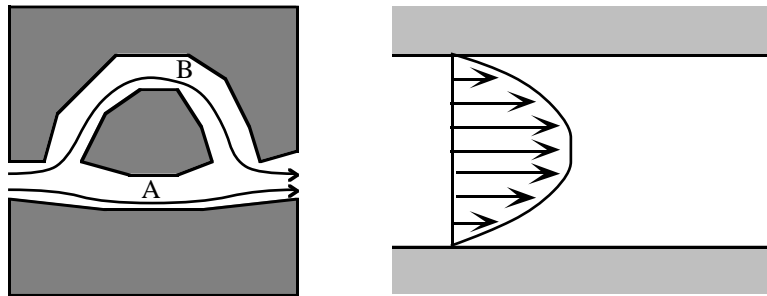


Figure AI-B-5 : A gauche : deux chemins d'écoulement possibles pour passer de gauche à droite. A droite : champ de vitesse entre 2 plans qui sert de cadre à la dispersion de Taylor.

Pour des vitesses suffisamment grandes pour pouvoir négliger les effets de la diffusion, mais pas trop grandes pour rester dans le domaine linéaire de la loi de Darcy, il y a proportionnalité entre le champ de vitesse microscopique et la vitesse de Darcy. Les coefficients de dispersion deviennent ainsi proportionnels au flux de solvant dans le poreux, et héritent de l'anisotropie du champ de vitesse :

$$D_{//} = \phi \alpha_{//} v \quad \text{et} \quad D_{\perp} = \phi \alpha_{\perp} v \quad (\text{AI-B-64})$$

$\alpha_{//}$ et α_{\perp} sont les coefficients de dispersivité du matériau, dits encore 'longueurs de dispersion'. Ils sont homogènes à des longueurs, souvent du même ordre de grandeur que la taille des plus grosses inhomogénéités du milieu poreux, et sont intrinsèques au matériau étudié.

Une discussion plus approfondie des nombres de Péclet intermédiaires ($0.3 < Pe < 300$) peut être trouvée dans (Sahimi, 1995, Chap. 9).

2.2 Au delà du régime moléculaire

La grande hypothèse du paragraphe précédent est que le fluide enfermé dans le matériau poreux garde les mêmes propriétés qu'à l'état 'libre'. C'est ainsi que nous avons pu utiliser les notions de viscosité et de coefficient de diffusion moléculaire pour décrire les processus de transport. Les effets d'adsorption ont en outre été considérés comme se produisant sur une surface sans épaisseur. Au final, nous avons abouti à des descriptions microscopiques du transport sous forme d'équations continues qui s'affranchissent -au moins dans leur formulation- de la connaissance exacte du réseau poreux. L'image obtenue est celle d'un système 'mathématique', où tout problème peut s'écrire sous forme d'équations aux dérivées partielles en utilisant des propriétés propres à chaque protagoniste -fluide ou matériau-. Elle donne cependant une idée fautive de la réalité, et il n'est pas nécessaire de beaucoup descendre dans les échelles de confinement pour la mettre en défaut.

2.2.1 Confinement des fluides denses

En ce qui concerne l'eau, nous avons déjà dit que les lois de transport 'moléculaires' du fluide libre ne sont a priori valables que pour des pores supérieurs à quelques $100nm$. En dessous de ces tailles, les propriétés thermodynamiques de l'eau changent à cause du confinement et des interactions avec la matrice solide. Bien que les molécules soient encore très tassées -de sorte qu'on puisse encore définir dans les pores des concentrations et des flux de particules-, et les chocs entre elles très nombreux, leurs propriétés de transport, même à une échelle inférieure au pore, seront ainsi certainement corrélées à la géométrie et/ou à la physico-chimie du matériau environnant.

2.2.2 Régimes de Knüdsen et intermédiaires

Un cas plus extrême concerne les gaz. Dans ces derniers, les molécules sont plus espacées que dans les liquides, et de ce fait, acquièrent des trajectoires en ligne brisée : dans le gaz non confiné, les molécules 'volent' en ligne droite de choc en choc contre leurs voisines. La moyenne de la distance parcourue entre deux chocs, appelée 'libre parcours moyen' vaut par exemple pour l'oxygène $\lambda \approx 70nm$ dans les conditions normales de température et de pression (Atkins, 1982). L'hypothèse moléculaire n'est donc valable qu'à des échelles de longueur très supérieures à cette distance, alors même que l'espacement entre deux molécules voisines n'est que de l'ordre du nanomètre et devrait donc encore permettre de définir à l'échelle de $10nm$ des concentrations et des flux de particules.

Pour un gaz qui diffuse dans des pores de taille inférieure à quelques $100nm$, la description du transport à l'échelle microscopique en terme d'équations continues et de conditions aux limites s'effondre. Le degré de confinement du gaz est mesuré par le nombre de Knüdsen :

$$Kn = \frac{\lambda}{a} \quad (\text{AI-B-65})$$

a représente, comme pour le nombre de Péclet, la taille caractéristique des pores, et λ le libre parcours moyen du gaz non confiné. λ étant -à température fixée- inversement proportionnel à la pression, il est possible en jouant sur cette dernière de faire balayer par le nombre de Knüdsen toute une gamme de valeurs, à gaz et à matériau fixé.

• **Le régime de Knüdsen ($Kn > 10$)**

La diffusion en régime de Knüdsen correspond au cas extrême où les molécules ne se déplacent plus que par chocs successifs sur les parois des pores, en ignorant pratiquement leurs voisins. Seuls ces contacts réguliers avec la matrice permettent au gaz de se thermaliser. La géométrie du matériau -et en particulier, ses distributions de cordes-, ainsi que les lois régissant les chocs (généralement non-élastiques) deviennent les paramètres essentiels du transport. Par analogie avec le mouvement Brownien, on peut chercher à définir un coefficient d'autodiffusion pour le gaz à l'aide du déplacement quadratique moyen des molécules selon :

$$D_K = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6t} \quad (\text{AI-B-66})$$

Derjaguin (1948), a montré que dans l'hypothèse (non physique) d'un matériau complètement décorrélé, où après chaque choc les particules seraient ré-émises depuis l'interface avec la statistique angulaire de l'émission radiative (c'est à dire, la même statistique biaisée en $\cos \theta$ qui sert à définir les μ -cordes), une telle limite existe en général, et que :

$$D_K = \frac{1}{3} \langle \|\vec{U}\| \rangle \langle l_p^\mu \rangle \left(\frac{\langle l_p^{\mu 2} \rangle}{2 \langle l_p^\mu \rangle^2} - \frac{4}{13} \right) \quad (\text{AI-B-67})$$

$\langle \|\vec{U}\| \rangle$ est la vitesse moyenne (en norme) des molécules. Elle ne dépend que de leur masse et de la température. $\langle l_p^\mu \rangle$ et $\langle l_p^{\mu 2} \rangle$ sont respectivement les premiers et second moments de la distribution de μ -cordes dans le réseau poreux. Le terme $\frac{4}{13}$ est une conséquence directe de la statistique angulaire employée.

Il est clair que ce coefficient d'autodiffusion n'a de signification qu'à l'échelle macroscopique. Un point remarquable est que contrairement à son homologue moléculaire, il ne dépend pas de la concentration des particules dans les pores -en régime de Knüdsen, il est imprudent de parler de pression-. Tout comme $\langle \|\vec{U}\| \rangle$, il est inversement proportionnel à la racine carrée de la masse des molécules de gaz (Scott et Dullien, 1962). Dans le cas d'un matériau réel, Levitz (1998) a proposé d'utiliser le coefficient de diffusion de Derjaguin comme référence pour définir une 'tortuosité de Knüdsen' τ_K par :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6t} = \frac{D_K}{\tau_K} \quad (\text{AI-B-68})$$

$\frac{D_K}{\tau_K}$ représente alors le coefficient d'autodiffusion à l'échelle macroscopique. Pour Tomadakis et Sotirchos (1993), rien ne laisse a priori prévoir que la tortuosité de Knüdsen soit la même que la tortuosité du régime moléculaire.

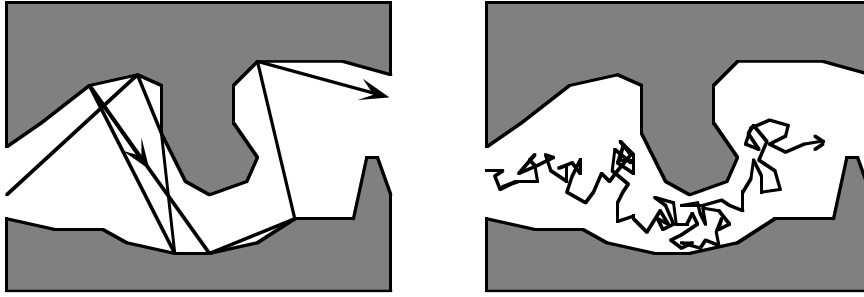


Figure AI-B-6 : A gauche : trajectoire d'une molécule gazeuse en régime de Knudsen.
A droite : trajectoire en régime moléculaire.

Le résultat de Derjaguin repose cependant sur l'existence des deux premiers moments de la distribution de cordes. A ce sujet, Pasquier (1995) a fait remarquer que dans certaines géométries de pores, l'une et/ou l'autre de ces moyennes pouvait diverger. C'est le cas par exemple de pores-fentes où les molécules diffusent entre deux plans. La distribution de cordes $f_p^\mu(l)$ évolue alors en l^{-3} à l'infini, et le second moment n'est pas défini. Dans ce cas particulier, on a alors aux temps longs :

$$\langle r^2(t) \rangle \propto t \ln t \quad (\text{AI-B-69})$$

Les molécules explorent donc l'espace poral plus vite que ce que permettrait de faire le mouvement Brownien moléculaire : le régime d'autodiffusion est dit 'super diffusif'. On ne peut plus en rendre compte avec une loi de Fick.

La distinction entre convection, transport par diffusion et diffusion, très claire dans le cas du fluide moléculaire, devient beaucoup plus floue dans le cas du régime de Knudsen. Stumpf et al. (1992) rappellent dans leur introduction les faits suivants concernant l'expérience de 'mesure de perméabilité' avec un gaz :

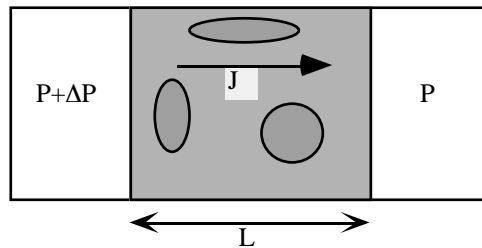


Figure AI-B-7 : Expérience de transport gazeux à 3 chambres.

Le gaz est à la pression moyenne P , en légère surpression $\Delta P \ll P$ dans le réservoir de gauche. J est le flux de particules qui s'installe de la gauche vers la droite. Dans le cas d'un écoulement moléculaire, ce flux vaut :

$$J = \frac{k}{\eta} \frac{P}{k_B T} \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{AI-B-70})$$

$\frac{P}{k_B T}$ doit être interprété comme le nombre de particules par unité de volume dans le gaz. La viscosité dynamique η du gaz ne dépendant quasiment pas de la pression (Atkins, 1982), J apparaît comme proportionnel au produit de la pression P par le gradient macroscopique de pression $\Delta P / L$.

En régime de Knüdsen, en admettant l'existence d'un coefficient d'autodiffusion macroscopique, ce résultat devient :

$$J = \phi \frac{D_K}{\tau_K} \frac{\Delta P}{L k_B T} \quad (\text{AI-B-71})$$

J n'est maintenant proportionnel qu'au gradient de pression $\Delta P / L$, et ce, indépendamment de la pression moyenne P utilisée. Ce fait a été observé expérimentalement par Huizenga et Smith (1986) dans des empilements de sphères de 100nm de diamètre. Ainsi, bien que nous nous soyons placé dans les conditions expérimentales d'une expérience de convection, le flux obtenu porte toutes les caractéristiques macroscopiques du transport par diffusion -où $\Delta P / (k_B T)$ agirait comme un déséquilibre de concentration de traceur de part et d'autre de l'échantillon-, tout en restant interprétable au plan microscopique comme une simple autodiffusion.

La pression à laquelle se produit la transition entre les deux régimes convectifs et diffusifs a été utilisée par Stumpf et al. (1992) comme une mesure de la taille des pores dans un aérogel de silice.

• **Le régime intermédiaire** ($0.1 < Kn < 10$)

Dans ce régime, les collisions particule-particule et particule-paroi participent à importance comparable aux trajectoires des molécules gazeuses. L'autodiffusion redevient alors gaussienne aux temps longs, même dans le cas du pore-fente mentionné au-dessus. Il devient donc possible en permanence de définir un coefficient d'autodiffusion par le biais du déplacement quadratique moyen.

La formule empirique de Bosanquet en propose une expression approchée :

$$D_B = \left(\frac{\tau}{D} + \frac{\tau_K}{D_K} \right)^{-1} \quad (\text{AI-B-72})$$

Il est intéressant ici de souligner le contraste de comportement en pression et température entre les coefficients d'autodiffusion D et D_K du gaz en régime moléculaire non-confiné et en régime de Knüdsen :

$$D = \frac{\lambda \langle \|\vec{U}\rangle \rangle}{3} \propto \frac{T^{3/2}}{P} \quad \text{et} \quad D_K \propto \sqrt{T} \quad (\text{AI-B-73})$$

Divers travaux de simulation numérique de trajectoires de sondes browniennes ont montré que la formule de Bosanquet, bien que non-démontrée dans le cas général, rend compte quantitativement de la transition Knüdsen-régime moléculaire dans plusieurs géométries : systèmes de fibres pleines (Tomadakis et Sotirchos, 1993), images bidimensionnelles de matériaux (Menzel et al., 1998), distribution aléatoire de voxels dans une grille 3D (Burganos, 1998). Notons que dans ces simulations, les molécules quittent les parois aussitôt après les avoir touchées, et donc que l'adsorption est négligée.

- Pour $Kn < 0.1$, on retrouve le **régime moléculaire**.

2.2.3 Cas extrêmes de confinement

Dans les matériaux tels que les zéolites, le réseau poreux est exclusivement constitué de canaux calibrés dont la largeur n'excède pas quelques Angströms. Toute molécule voyageant dans les pores se retrouve donc pratiquement de la même taille que ceux-ci. Il est impossible pour elle de ne pas interagir avec le matériau et doit toujours être considérée comme adsorbée.

Les déplacements moléculaires s'interprètent généralement comme des sauts de site d'adsorption en site d'adsorption, activés par l'agitation thermique. Il est en général possible, par analogie avec le mouvement Brownien, de modéliser le transport comme un processus diffusif obéissant à la loi de Fick. Les champs de concentration utilisés dans ces lois sont alors définis à des échelles de longueur supérieures à la taille des pores. De tels modèles ont été par exemple utilisés avec succès par Yasuda (1982) et Yasuda et Yamamoto (1985) pour décrire des vitesses de pénétration de propane, d'éthane et de krypton sous pression dans des zéolites, ainsi que par Kärger et Heink (1983), Mc Daniel et al. (1996) et Nivarthi et al. (1994) pour interpréter des mesures RMN d'autodiffusion de gaz adsorbés.

Un cas extrême est enfin celui de la diffusion en simple file observée expérimentalement en RMN par Gupta et al. (1995), où les canaux sont si étroits que deux molécules ne peuvent se croiser. Le déplacement quadratique moyen des particules y évolue aux temps longs selon le processus sous-diffusif :

$$\langle r^2(t) \rangle \propto \sqrt{t} \quad (\text{AI-B-74})$$

3. Méthodes relatives au calcul de la tortuosité en milieu homogène

Nous abordons ici plus en profondeur les diverses méthodes d'estimation citées au chapitre I.

3.1 Estimations empiriques - lois d'Archie

Plusieurs auteurs ont, sur la base de résultats expérimentaux, proposé des lois qui relient directement le facteur de formation à la porosité du matériau. Dans leurs expériences, la porosité varie généralement comme un paramètre à l'intérieur d'une famille de matériaux donnée. Il s'agit souvent de systèmes granulaires ou d'échantillons de sols ou de roches dont la porosité peut être modifiée soit en jouant sur la nature (forme et taille) des grains, soit en modifiant la teneur en eau du matériau -la porosité considérée étant alors la porosité contenant de l'air-. Cousin (1996) a fait une revue de diverses lois empiriques ainsi proposées entre 1904 et 1992 pour des granulaires et des sols. Il s'avère que la plupart sont de la forme suivante :

$$\frac{1}{F} = \frac{\phi_a}{\tau} = \gamma \phi_a^\mu \quad (\text{AI-B-75})$$

Nous rappelons que F est le facteur de formation, et τ la tortuosité du matériau. Ces lois constituent la famille des lois d'Archie (Guéguen et Palciauskas, 1992). ϕ_a est

la porosité totale accessible à l'air, ou plutôt, la porosité non occupée par l'eau, qu'elle soit connectée ou non. Le coefficient γ , l'exposant μ , ainsi que la gamme de porosité sur laquelle la relation s'applique sont fonction de la famille de matériau considérée. D'une manière générale, μ reste compris entre 1 et 3.

Certains raffinements sont parfois rencontrés dans des matériaux particuliers, pour rendre compte de la présence d'un seuil de percolation pour l'air lorsqu'on fait varier la teneur en eau :

$$\frac{1}{F} = \frac{\phi_a}{\tau} = \begin{cases} \gamma(\phi_a - \phi_c)^\mu & \text{si } \phi_a > \phi_c \\ 0 & \text{si } \phi_a < \phi_c \end{cases} \quad (\text{AI-B-76})$$

Ces relations, purement empiriques, peuvent néanmoins être retrouvées dans le cadre de la théorie de la percolation (Stauffer, 1984). Si on note p la probabilité pour qu'un lien d'un réseau de tubes soit 'activé' (c'est à dire, participe au réseau poreux) ou non, et p_c le seuil de percolation, on obtient en effet au voisinage de ce seuil :

$$\frac{1}{F(p)} = \begin{cases} \gamma(p - p_c)^\mu & \text{si } p > p_c \\ 0 & \text{si } p < p_c \end{cases} \quad (\text{AI-B-77})$$

μ est alors une caractéristique du réseau sous-jacent et dépend entre autres de la dimensionnalité et de la coordinence (i.e. nombre de tubes se raccordant en un même noeud) de ce dernier. D'un grand intérêt pratique pour l'ingénieur, chaque loi d'Archie est cependant trop liée à un matériau donné pour avoir une quelconque portée générale.

3.2 Les estimations approchées par calcul direct

3.2.1 Analogies avec l'électromagnétisme statique

Problème et équations à résoudre			
Électrostatique	Magnétostatique	Conduction électrique	Diffusion
$\vec{D} = \epsilon(\vec{r})\vec{E}$	$\vec{B} = \mu(\vec{r})\vec{H}$	$\vec{j} = \sigma(\vec{r})\vec{E}$	$\vec{j} = -D(\vec{r})\vec{\nabla}C$
$\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ ($\Leftrightarrow \text{rot } \vec{E} = 0$)	$\text{rot } \vec{H} = 0$	$\vec{E} = -\vec{\nabla}V$ ($\Leftrightarrow \text{rot } \vec{E} = 0$)	$\text{rot}(\vec{\nabla}C) = 0$ (*)
$\text{div } \vec{D} = 0$	$\text{div } \vec{B} = 0$	$\text{div } \vec{j} = 0$	$\text{div } \vec{j} = 0$
Inconnues du problème			
champ électrique \vec{E}	champ magnétique \vec{H}	champ électrique \vec{E}	gradient de concentration $\vec{\nabla}C$
potentiel électrique V		potentiel électrique V	concentration C
déplacement électrique \vec{D}	induction magnétique \vec{B}	courant électrique \vec{j}	courant de diffusion \vec{j}
Grandeur dont on recherche la valeur macroscopique			
permittivité diélectrique ϵ	perméabilité magnétique μ	conductivité électrique σ	coefficient de diffusion D

Tableau AI-B-1 : Tableau d'analogies entre les équations de la diffusion et les équations de l'électromagnétisme statique. Les grandeurs où équations analogues sont rangées sur une même ligne de tableau. (*) Il ne s'agit pas d'une équation à résoudre, mais uniquement d'une propriété que possède tout champ de gradient (formule de Stokes).

Elles visent, par le calcul, et éventuellement au prix d'approximations, à estimer les propriétés effectives d'un matériau composite en fonction des informations statistiques dont on dispose sur la constitution de ce dernier. Beaucoup de travaux dans le domaine concernent en fait l'électromagnétisme statique. Nous évoquons déjà au chapitre I, lorsque nous définissons la tortuosité, la similarité des équations qui interviennent dans les problèmes de diffusion et de transport électrique. Nous récapitulons dans le tableau AI-B-1 les autres analogies formelles qui existent plus généralement entre diffusion et électromagnétisme statique.

3.2.2 Estimations de Maxwell-Fricke

Un précurseur dans le domaine est Maxwell (1891). Il a estimé la conductivité équivalente d'une suspension diluée de sphères de conductivité σ_2 dans un milieu de conductivité σ_1 .

Son raisonnement est le suivant. Il place dans l'espace une goutte sphérique de la suspension et l'entoure du milieu 1 (figure de gauche). En présence d'un champ électrique uniforme imposé à l'infini, cette goutte induit autour d'elle une distorsion des lignes de champ (en gris). Maxwell calcule cette distorsion comme la somme des champs créés par chacune des petites sphères en l'absence de ses voisines (c'est à dire, quand chacune des voisines prend la conductivité σ_1). Il compare ensuite ce champ à celui qu'aurait créé une sphère homogène de conductivité σ_{eff} mise à la place de la goutte (figure de droite).

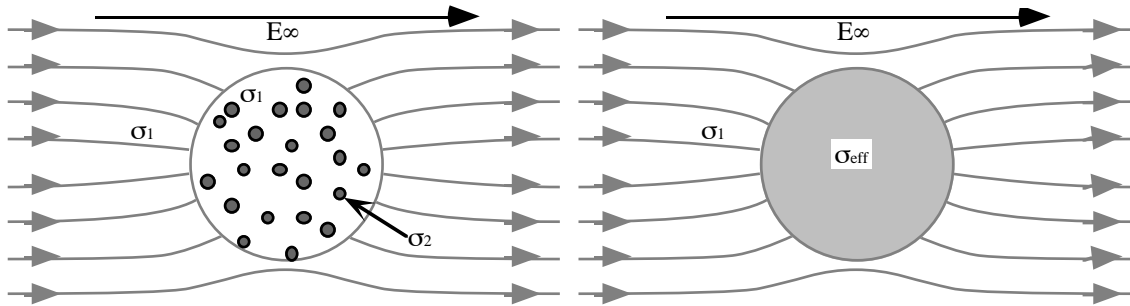


Figure AI-B-8 : Les deux configurations à la base du raisonnement de Maxwell.

Il trouve que ces deux champs sont égaux à l'infini si :

$$\frac{\sigma_{eff} - \sigma_1}{\sigma_{eff} + 2\sigma_1} = \phi_2 \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma_2 + 2\sigma_1} \quad (\text{AI-B-78})$$

Cette équation est aussi connue sous le nom de relation de Clausius-Mossotti. ϕ_2 est la fraction volumique des billes dans la suspension. Le raisonnement de Maxwell peut paraître éloigné de l'idée d'un coefficient de transport effectif qui relierait des grandeurs macroscopiques. On peut néanmoins vérifier en calculant le champ électrique moyen $\langle \vec{E} \rangle$ et le courant électrique moyen $\langle \vec{j} \rangle$ dans la sphère composite :

$$\langle \vec{E} \rangle = \left[\phi_2 \frac{3\sigma_1}{\sigma_2 + 2\sigma_1} + (1 - \phi_2) \right] \vec{E}_\infty \quad \text{et} \quad \langle \vec{j} \rangle = \left[\phi_2 \frac{3\sigma_1}{\sigma_2 + 2\sigma_1} \sigma_2 + (1 - \phi_2) \sigma_1 \right] \vec{E}_\infty \quad (\text{AI-B-79})$$

que :

$$\langle \vec{j} \rangle = \sigma_{eff} \langle \vec{E} \rangle \quad (\text{AI-B-80})$$

La formule (AI-B-78) a été généralisée à une suspension d'ellipsoïdes dont deux diamètres sont égaux par Fricke (1924), avec la même méthode d'identification de champ lointain:

$$\frac{\sigma_{eff} - \sigma_1}{\sigma_{eff} + x\sigma_1} = \phi_2 \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\sigma_2 + x\sigma_1} \quad (\text{AI-B-81})$$

x est une fonction du rapport grand diamètre/petit diamètre ($x = 2$ pour les sphères). Si nous revenons au contexte de la diffusion, nous obtenons pour la tortuosité d'une suspension de sphères pleines dans un fluide :

$$\tau = \frac{3 - \phi}{2} \quad (\text{AI-B-82})$$

où ϕ est la porosité de la suspension, c'est à dire, la fraction volumique occupée par le fluide.

Cette expression ne doit a priori être considérée que comme approchée. Elle a été établie dans l'hypothèse où la suspension est suffisamment diluée pour que chaque bille ne ressente pas le champ de ses voisines. En outre, elle ne permet pas de rendre compte de la loi d'Archie expérimentalement observée pour des milieux très concentrés.

3.2.3 Développements par fonction de Green

Brown (1954) a su passer outre ces limitations en proposant un calcul de permittivité électrique applicable à toute géométrie de composite binaire. Son approche rentre dans le cadre plus général des méthodes de développement par fonction de Green (Koplik, 1991), qui permettent -au moins formellement- de trouver la valeur effective d'un champ inhomogène quelconque de coefficients de transport. Toutefois, seule l'application de cette méthode à un milieu constitué de plusieurs phases homogènes bien délimitées permet de faire ressortir l'importance des fonctions de corrélation dans ce type de matériau.

Nous donnons ici l'idée de la démarche de Brown, sans nécessairement respecter scrupuleusement ses astuces de calcul et ses notations. Le matériau est un mélange homogène isotrope désordonné de deux constituants A et B, de permittivités ϵ_A et ϵ_B , et occupant des fractions volumiques ϕ_A et ϕ_B avec $\phi_A + \phi_B = 1$. Le système est regardé comme un matériau uniforme de permittivité ϵ_B 'perturbé' par le champ de permittivité :

$$\epsilon(\vec{r}) \equiv \epsilon(\vec{r}) - \epsilon_B = X_A(\vec{r}) \delta\epsilon \quad (\text{AI-B-83})$$

$$\text{avec } \delta\epsilon = \epsilon_A - \epsilon_B \quad (\text{AI-B-84})$$

$\epsilon(\vec{r})$ est le 'vrai' champ de permittivité du matériau, \vec{r} la variable d'espace, et $X_A(\vec{r})$ la fonction caractéristique de la phase A. Brown considère comme Maxwell un échantillon ellipsoïdal de ce matériau, inclus dans une matrice de permittivité ϵ_B . Il impose à l'infini un champ électrique uniforme \vec{E}_0 dans l'axe de cet ellipsoïde.

$\langle \vec{E} \rangle$ et $\langle \vec{D} \rangle$ étant alors les champs électriques et de déplacement électrique moyens dans l'échantillon, la permittivité effective est définie par :

$$\langle \vec{D} \rangle = \varepsilon_{eff} \langle \vec{E} \rangle \quad (\text{AI-B-85})$$

Brown montre que l'on peut écrire formellement un développement de \vec{E} en puissances de $\delta\varepsilon$ (et par conséquent, un développement de \vec{D} , puisque $\vec{D} = (\varepsilon_B + \varepsilon_Q \vec{E})$). A l'ordre 0, on obtient les champs uniformes \vec{E}_0 et $\vec{D}_0 = \varepsilon_B \vec{E}_0$, puisque l'ellipsoïde a même permittivité que le milieu qui l'entoure. A l'ordre 1, chaque élément de volume de l'échantillon prend en compte sa véritable permittivité, et, par interaction avec les champs uniformes d'ordre 0, crée des distorsions de champ dans son voisinage. A ce niveau, les interactions mutuelles entre éléments de volume voisins sont ignorées. En notant $\underline{G}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \vec{E} / \varepsilon_B$ le champ créé en \vec{r}_1 par un élément de volume de permittivité 1 situé en \vec{r}_2 , entièrement entouré d'un milieu de permittivité ε_B , et soumis dans un voisinage de permittivité ε_B à un champ \vec{E} , on obtient à l'ordre 1 :

$$\vec{E}(\vec{r}) \approx \vec{E}_0 + \frac{\delta\varepsilon}{\varepsilon_B} \int_{\vec{r}_1} X_A(\vec{r}_1) \underline{G}(\vec{r} - \vec{r}_1) \vec{E}_0 d^3 r_1 \quad (\text{AI-B-86})$$

Le tenseur $\underline{G}(\vec{r})$, dit 'fonction de Green', est homogène à l'inverse d'un volume. Il possède une forme analytique qui s'obtient par simple adaptation de la formule du champ dipolaire. Au terme suivant du développement, chaque élément de volume réagit à la correction au premier ordre du champ électrique. Il vient :

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}) \approx \vec{E}_0 + \frac{\delta\varepsilon}{\varepsilon_B} \int_{\vec{r}_1} X_A(\vec{r}_1) \underline{G}(\vec{r} - \vec{r}_1) \vec{E}_0 d^3 r_1 \\ + \left(\frac{\delta\varepsilon}{\varepsilon_B} \right)^2 \iint_{\vec{r}_2 \vec{r}_1} X_A(\vec{r}_1) X_A(\vec{r}_2) \underline{G}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \underline{G}(\vec{r} - \vec{r}_1) \vec{E}_0 d^3 r_1 d^3 r_2 \end{aligned} \quad (\text{AI-B-87})$$

Cette rétroaction se poursuit récursivement aux ordres supérieurs, chaque perturbation de champ à l'ordre n devenant la cause de la perturbation de champ à l'ordre n+1. Une prise de moyenne de ces développements sur tout l'échantillon donne finalement un développement en puissances de $\delta\varepsilon$ pour $\langle \vec{E} \rangle$ et $\langle \vec{D} \rangle$. Ainsi par exemple, dans l'hypothèse d'un composite homogène :

$$\begin{aligned} \langle \vec{E}(\vec{r}) \rangle_{\vec{r}} \approx \vec{E}_0 + \frac{\delta\varepsilon}{\varepsilon_B} \int_{\vec{r}} \phi_A \underline{G}(\vec{r}) \vec{E}_0 d^3 r \\ + \left(\frac{\delta\varepsilon}{\varepsilon_B} \right)^2 \iint_{\vec{r} \vec{r}_1} \phi_2^A(\vec{r}_1) \underline{G}(\vec{r}_1) \underline{G}(\vec{r}) \vec{E}_0 d^3 r_1 d^3 r + \dots \end{aligned} \quad (\text{AI-B-88})$$

Un point important qui apparaît alors est que les termes de ce développement s'expriment successivement à partir des fonctions de corrélation à 1, 2... n points du milieu A (ϕ_2^A désigne ci-dessus la fonction de corrélation à deux points).

Pour un matériau isotrope, le calcul mène finalement chez Brown à :

$$\varepsilon_{eff} = \langle \varepsilon \rangle \left(1 - \frac{1}{3} \phi_A \phi_B \left(\frac{\delta \varepsilon}{\langle \varepsilon \rangle} \right)^2 + \left[-(2/9) \phi_A \phi_B (\phi_A - \phi_B) + (\phi_A^2 \lambda - \phi_B^2 \mu) \right] \left(\frac{\delta \varepsilon}{\langle \varepsilon \rangle} \right)^3 + \dots \right)$$

avec $\langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_A \phi_A + \varepsilon_B \phi_B$ (AI-B-89)

λ et μ sont des scalaires qui s'écrivent comme des intégrales ne faisant intervenir que la fonction de corrélation à 2 points et $\underline{G}(\vec{r})$. On retrouve la formule de Maxwell à l'ordre 1, et au deuxième ordre uniquement si $\phi_A \ll 1$. La différence est qu'ici il n'est pas nécessaire de supposer les inclusions sphériques. La validité de la formule de Maxwell à des ordres supérieures est conditionnée par la nature des corrélations dans le matériau. Le calcul de Brown a depuis été repris pour des matériaux anisotropes en dimension quelconque (voir Torquato, 1991).

La méthode du développement par fonction de Green, susceptible de conduire au résultat exact, possède cependant ses limites. D'une part, rien ne dit que le développement en série de la permittivité effective est convergent. La méthode peut ainsi n'être valable que pour des petites valeurs de $\delta \varepsilon / \varepsilon_B$. En outre, aucune information n'est disponible quant au rayon de convergence de la série. D'autre part, l'information sur les fonctions de corrélation à n points est rarement connue. Il faut alors soit tronquer le développement, soit savoir estimer celui-ci de manière approchée. Ce problème est rencontré sous le terme anglais de "average T matrix approximation" (Koplik, 1991).

3.3 Approximation du milieu effectif

Un des points durs des méthodes du paragraphe précédent est la prise en compte des interactions et des corrélations entre les divers constituants du composite. Les méthodes auto-cohérentes contournent cette difficulté en supposant d'emblée le problème résolu. Par exemple, dans le problème de Maxwell, on considère que chaque petite inclusion sphérique ressent la suspension qui l'entoure comme un matériau homogène possédant déjà les propriétés effectives du mélange. Cette approche est sensée intégrer automatiquement les interactions entre la sphère et les hétérogénéités microscopiques de son entourage. Cependant, elle ne tient pas réellement compte des positions relatives des sphères entre elles, et donc, néglige finalement les corrélations spatiales des différentes phases.

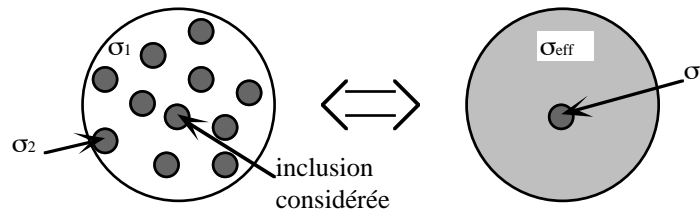


Figure AI-B-9 : L'approche de milieu effectif dans le problème de Maxwell

3.3.1 Milieux continus (Koplik, 1991)

Considérons le problème de la conductivité électrique, dans un matériau de N constituants, de conductivités σ_i et de fractions volumiques ϕ_i . On se replace dans la configuration de la sphère de composite, mais entourée cette fois-ci d'un matériau homogène qui porte les propriétés effectives du composite. On la soumet à nouveau à un champ électrique homogène à l'infini. Si on ne tient compte que des propriétés effectives du composite, le champ électrique doit être en fait homogène dans tout l'espace. Ces propriétés effectives sont donc définies comme suit. On regarde le composite comme homogène, et on en remplace un petit volume par un des matériaux i . Cette inclusion est à l'origine d'une perturbation du champ électrique. Il est demandé que ces perturbations soient nulles en moyenne lorsque les différents matériaux constitutifs sont ainsi essayés au prorata de leur abondance dans le système.

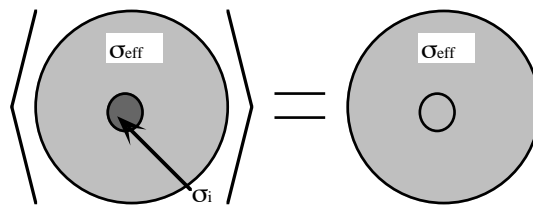


Figure AI-B-10 : L'approche de milieu effectif dans le cas du milieu continu

En considérant une inclusion de forme sphérique, le champ électrique moyen qu'elle crée dans l'espace lorsqu'elle est soumise à l'infini à un champ \vec{E}_0 est, une fois ramené à son volume :

$$\vec{E}_i = \frac{\sigma_{eff} - \sigma_i}{\sigma_i + 2\sigma_{eff}} \vec{E}_0 \quad (\text{AI-B-90})$$

La valeur de la conductivité effective du composite est ainsi définie par :

$$\sum_{i=1}^N \phi_i \frac{\sigma_{eff} - \sigma_i}{\sigma_i + 2\sigma_{eff}} = 0 \quad (\text{AI-B-91})$$

Contrairement à la formule de Maxwell, cette relation est symétrique en les σ_i . Il est important de remarquer que ce résultat hérite directement du choix de géométrie qui a été fait pour l'inclusion. Si nous avions choisi une inclusion ellipsoïdale dirigée selon \vec{E}_0 , nous aurions trouvé :

$$\sum_{i=1}^N \phi_i \frac{\sigma_{eff} - \sigma_i}{\sigma_i + x\sigma_{eff}} = 0 \quad (\text{AI-B-92})$$

où x est le facteur introduit par Fricke. Cet ajustement est cependant difficilement justifiable, surtout si la répartition d'une des phases n'a rien à voir avec des sphères ou des ellipsoïdes. Il a été observé que cette méthode donne néanmoins de bonnes estimations quantitatives lorsque tous les matériaux sont conducteurs et de conductivités 'voisines'.

Elle donne par contre pour la tortuosité d'un milieu poreux de porosité ϕ le résultat aberrant :

$$\tau = \frac{x\phi}{(x+1)\phi - 1} \quad (\text{AI-B-93})$$

D'après cette formule, pour les petites porosités, la tortuosité devient négative. La présence d'une phase de 'conductivité' nulle constitue en fait un cas extrême que le modèle ne sait pas gérer. Il a été proposé dans ce cas de construire le milieu poreux en partant du fluide pur, et en rajoutant petit à petit la matière non conductrice (matrice solide) par fractions df en homogénéisant le milieu à chaque étape. Il vient ainsi :

$$df \frac{(\sigma_{eff} + d\sigma_{eff}) - 0}{0 + x(\sigma_{eff} + d\sigma_{eff})} + (1 - df) \frac{(\sigma_{eff} + d\sigma_{eff}) - \sigma_{eff}}{\sigma_{eff} + x(\sigma_{eff} + d\sigma_{eff})} = 0 \quad \text{et} \quad d\phi = -\phi df \quad (\text{AI-B-94})$$

d'où :

$$\frac{1}{F} = \frac{\phi}{\tau} = \phi^{(1+x)/x} \quad (\text{AI-B-95})$$

Cette dernière méthode permet donc de retrouver la loi d'Archie. L'exposant obtenu vaut 3/2 dans le cas d'inclusions sphériques, ce qui se situe dans la fourchette des exposants expérimentaux, et peut être ajusté en fonction de la forme d'inclusion prise en compte. La méthode reste cependant incapable de tenir compte des problèmes de connectivité, et nous sommes à nouveau en droit de nous demander quelle est la signification et la pertinence physique d'une telle 'cuisine'.

3.3.2 Approche de milieu effectif dans un calcul perturbatif

L'approche de milieu effectif peut également être utilisée dans des calculs utilisant un 'matériau uniforme de référence', comme dans le développement par fonction de Green. Commençons par réexprimer le résultat (AI-B-89) précédent de manière plus formelle :

$$\varepsilon_{eff} = F(\varepsilon_{ref}, \delta\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r}) - \varepsilon_{ref}, n) \quad (\text{AI-B-96})$$

où n représente l'ordre auquel a été tronqué le développement. En milieu effectif, on demande que le développement n'apporte aucune correction si ε_{eff} est pris comme référence, d'où :

$$\varepsilon_{eff} = F(\varepsilon_{eff}, \varepsilon(\vec{r}) - \varepsilon_{eff}, n) \quad (\text{AI-B-97})$$

Dans ce cas précis, si on ne possède aucune information sur les corrélations dans le matériau, nous réobtenons la formule (AI-B-91).

3.3.3 Réseaux de résistances

L'approche 'milieu effectif' appliquée aux modèles de réseaux de résistances est associée au nom de Kirkpatrick (1973). Étant donné un réseau composé d'arêtes de différentes conductances, il s'agit de construire un réseau équivalent où toutes les arrêtes ont la même conductance.

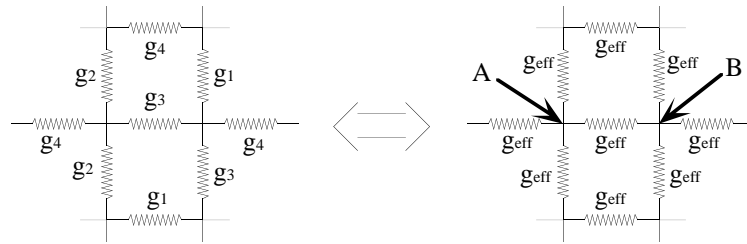


Figure AI-B-11 : A gauche : réseau carré de résistances (coordinnence $z=4$).
A droite : réseau équivalent avec les deux points A et B utilisés par Kirkpatrick.

Kirkpatrick injecte mentalement un courant I en un point A du réseau équivalent et extrait ce même courant en un point B adjacent. La tension entre A et B est dans ce cas $U_{AB} = \frac{2I}{z g_{eff}}$ avec z la coordinnence, c'est à dire le nombre de résistances qui se relie en chaque noeud du réseau. Lorsque la résistance située entre A et B prend tour à tour la valeur des résistances du 'vrai' circuit, on demande à ce que la moyenne des tensions U_{AB} soit égale à la tension U_{AB} du réseau équivalent.

$$\sum_i \phi_i \frac{g_i - g_{eff}}{g + (z/2 - 1)g_{eff}} = 0 \quad (\text{AI-B-98})$$

ϕ_i représente ici la probabilité d'occurrence de la conductance g_i dans le vrai réseau. Pour un réseau de percolation 'classique' où les conductances du vrai réseau valent g avec une probabilité p et 0 avec une probabilité $(1 - p)$, ce résultat donne :

$$\frac{g_{eff}}{g} = \frac{p \frac{z}{2} - 1}{\frac{z}{2} - 1} \quad (\text{AI-B-99})$$

Là encore, le résultat est physiquement incohérent. La conductivité proposée est négative pour les petits p , et la valeur de p pour laquelle elle s'annule correspond rarement au vrai seuil de percolation -sauf dans le cas du réseau carré qui fait figure d'accident-. Enfin, on ne rend pas compte de la loi de puissance (AI-B-77) au voisinage du seuil.

D'une manière générale, les méthodes de milieux effectifs ne sont adaptées qu'à des composites peu corrélés, et présentant de faibles contrastes de propriétés entre leurs différentes phases. Dans le contexte du transport par diffusion, le cas d'un matériau poreux doit donc d'emblée être considéré comme un cas extrême susceptible de mettre ces méthodes en défaut, encore plus lorsque la connectivité du matériau est sensible à la moindre fluctuation de géométrie (comme dans les réseaux de percolation près du seuil). Les méthodes auto-cohérentes ont en outre été décriées par Torquato (1999) car elles conduisent parfois à des résultats en contradiction avec les résultats rigoureux que sont les systèmes de bornes qui ne présentent à présent.

3.4 Systèmes de bornes

Les deux paragraphes précédents laissent entrevoir que l'estimation des propriétés de transport à partir d'une information limitée sur le matériau est une entreprise ardue et souvent hasardeuse. Une approche alternative consiste, non à chercher une estimation approchée du coefficient de transport macroscopique, mais à établir des bornes rigoureuses sur sa valeur fonctions de l'information disponible sur le matériau.

3.4.1 Exemple de mise en oeuvre du principe variationnel

Les systèmes de bornes sont bâtis sur des propriétés variationnelles des solutions des équations de transport. Nous illustrons cette approche sur un exemple de conduction électrique en complétant le traitement fait par Adler (1992). Considérons un matériau inhomogène composé de différentes phases i de conductivité σ_i et de fraction volumique ϕ_i . Nous prenons un volume V de ce composite (au moins un VER), et nous imposons sur sa surface externe ∂V un potentiel électrique qui dépend linéairement d'une direction de l'espace -par exemple x -. Les potentiels électriques seront notés U dans ce paragraphe, pour contourner les problèmes de notation vis à vis des volumes.

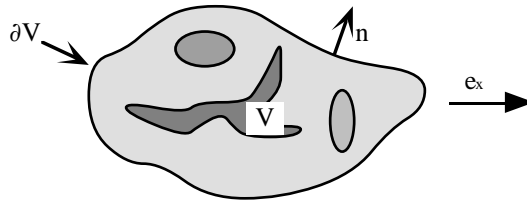


Figure AI-B-12 : VER d'échantillon composite étudié dans l'approche variationnelle.

A l'équilibre :

$$U(\vec{r}) = -xE_0 \quad \text{sur } \partial V \quad (\text{AI-B-100})$$

$$\vec{j} = -\sigma(\vec{r})\vec{\nabla}U \quad \text{et} \quad \text{div}(\vec{j}) = 0 \quad \text{dans } V \quad (\text{AI-B-101}) \text{ et } (\text{AI-B-102})$$

\vec{r} est la variable d'espace, et E_0 est homogène à un champ électrique. Nous notons \vec{e}_x le vecteur unitaire de l'axe des x , et \vec{n} le vecteur normal à ∂V dirigé vers l'extérieur de l'échantillon. E_0 s'identifie au champ électrique moyen dans V selon :

$$\langle \vec{E} \rangle = \frac{1}{V} \int_V -\vec{\nabla}U(\vec{r}) dV = \frac{1}{V} \int_{\partial V} -U(\vec{r}) \cdot \vec{n} ds = \frac{E_0}{V} \int_{\partial V} x\vec{n} ds = \frac{E_0}{V} \int_V \vec{e}_x dV = E_0\vec{e}_x \quad (\text{AI-B-103})$$

Considérons maintenant pour tout champ scalaire $U(\vec{r})$ à valeurs dans V l'intégrale :

$$\psi(U) = \frac{1}{V} \int_{\vec{r} \in V} \sigma(\vec{r}) \|\vec{\nabla}U(\vec{r})\|^2 d^3r \quad (\text{AI-B-104})$$

Nous allons donner deux propriétés à cette fonction :

1 • $\psi(U\mathcal{C})$ est visiblement une fonction à valeurs positives. Si $U\mathcal{C}$ vérifie les mêmes conditions (AI-B-100) que U sur ∂V , $U\mathcal{C}$ est dit 'champ de potentiel admissible', et on obtient en posant $\delta U = U\mathcal{C} - U$:

$$\psi(U\mathcal{C}) = \psi(U) + \psi(\delta U) + \frac{2}{V} \int_V \sigma \vec{\nabla} U \cdot \vec{\nabla} \delta U dV = \psi(U) + \psi(\delta U) \geq \psi(U) \quad (\text{AI-B-105})$$

car (AI-B-102) implique :

$$\int_V \sigma \vec{\nabla} U \cdot \vec{\nabla} \delta U dV = - \int_V \vec{j} \cdot \vec{\nabla} \delta U dV = - \int_{\partial V} \delta U \vec{j} \cdot \vec{n} ds = 0 \quad (\text{AI-B-106})$$

Le champ de potentiel U réalise donc le minimum de ψ parmi les champs de potentiels admissibles : cette propriété est dite **propriété variationnelle**.

2 • D'autre part :

$$\begin{aligned} \psi(U) &= \frac{1}{V} \int_V \sigma \vec{\nabla} U \cdot \vec{\nabla} U dV = - \frac{1}{V} \int_V \vec{j} \cdot \vec{\nabla} U dV = - \frac{1}{V} \int_{\partial V} U(\vec{r}) \vec{j} \cdot \vec{n} ds \\ &= \frac{E_0}{V} \int_{\partial V} x \vec{j} \cdot \vec{n} ds = \frac{E_0}{V} \int_V \vec{j} \cdot \vec{e}_x dV = \langle \vec{E} \rangle \cdot \left(\frac{1}{V} \int_V \vec{j} dV \right) = \langle \vec{E} \rangle \cdot \langle \vec{j} \rangle \end{aligned} \quad (\text{AI-B-107})$$

Or, la définition même du tenseur de conductivité macroscopique $\underline{\sigma}_{eff}$ est que le courant moyen $\langle \vec{j} \rangle$ et le champ électrique moyen soient reliés par :

$$\langle \vec{j} \rangle = \underline{\sigma}_{eff} \langle \vec{E} \rangle \quad (\text{AI-B-108})$$

ainsi, du fait que nous avons décidé initialement de travailler selon x :

$$\psi(U) = \sigma_{eff}^{xx} E_0^2 \quad \text{avec} \quad \sigma_{eff}^{xx} = \left(\underline{\sigma}_{eff} \cdot \vec{e}_x \right) \cdot \vec{e}_x \quad (\text{AI-B-109})$$

Le minimum de ψ s'interprète donc en terme de coefficient de transport effectif.

Il ressort finalement que pour tout champ de potentiel admissible $U\mathcal{C}$:

$$\sigma_{eff}^{xx} \leq \frac{\psi(U\mathcal{C})}{E_0^2} \quad (\text{AI-B-110})$$

Nous avons donc un moyen de majorer rigoureusement la valeur de σ_{eff}^{xx} . C'est la pertinence de la fonction $U\mathcal{C}$ utilisée qui détermine la qualité de cette borne supérieure.

En utilisant comme champ test le potentiel correspondant à un champ électrique uniforme égal à $\langle \vec{E} \rangle$, nous obtenons :

$$\sigma_{eff}^{xx} \leq \sum_i \phi_i \sigma_i \quad (\text{AI-B-111})$$

Pour obtenir un minorant, on peut procéder de même en recherchant une propriété variationnelle pour le courant \vec{j} . On impose alors comme conditions aux limites d'avoir un champ de courant constant orienté selon x sur ∂V . On montre que parmi les champs de vecteur à divergence nulle soumis aux mêmes conditions limites que \vec{j} - champs qui constituent la famille des champs tests admissibles -, \vec{j} réalise le minimum de la fonctionnelle :

$$\xi(\vec{j}) = \frac{1}{V} \int_{\vec{r} \in V} \frac{1}{\sigma(\vec{r})} \|\vec{j}(\vec{r})\|^2 dV \quad (\text{AI-B-112})$$

On montre ensuite que cette fonctionnelle réalise pour tout champ test admissible une majoration de $(\underline{\sigma}_{eff}^{-1})^{xx}$. En utilisant un champ test homogène, il vient :

$$\left(\underline{\sigma}_{eff}^{-1} \right)^{xx} \leq \sum_i \phi_i \frac{1}{\sigma_i} \quad (\text{AI-B-113})$$

Dans le cas d'un composite isotrope, nous aboutissons via ces deux principes variationnels au système de bornes bien connu (Wiener, 1912, cité par Adler, 1992) :

$$\left(\sum_i \phi_i \frac{1}{\sigma_i} \right)^{-1} \leq \sigma_{eff} \leq \sum_i \phi_i \sigma_i \quad (\text{AI-B-114})$$

Ce résultat exprime qu'un composite dont on regarde la conductivité selon une direction particulière \vec{e}_x a un comportement intermédiaire entre un matériau dont tous les composants seraient en série, et un matériau dont les composants seraient en couches parallèles.

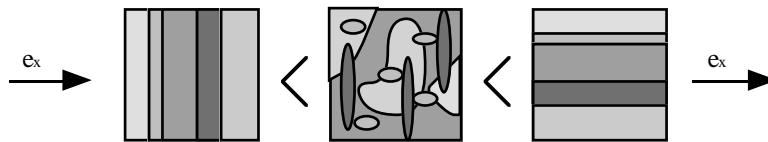


Figure AI-B-13 : Classement de 3 composites de même composition volumique en fonction de leur conductivité effective dans la direction x

En ce qui concerne les valeurs propres du tenseur de tortuosité d'un matériau poreux -et a fortiori, la tortuosité dans la cas isotrope- ce résultat nous apprend que :

$$1 \leq \tau \leq +\infty \quad (\text{AI-B-115})$$

Le résultat ci-dessus, somme toute intuitif, peut paraître décevant au regard de l'effort consenti pour y parvenir. Lorsque l'information sur un composite se limite à la donnée des fractions volumiques de ses constituants, ces bornes sont cependant les meilleures qui puissent être trouvées, puisque les configurations 'série' et 'parallèle' les réalisent.

3.4.2 Amélioration des bornes à l'aide des fonctions de Green

On peut espérer qu'en disposant d'informations supplémentaires sur la structure interne d'un composite, les bornes puissent être affinées. Certains auteurs ont ainsi introduit l'information des fonctions de corrélation : ils utilisent les mêmes formulations variationnelles que ci-dessus, mais injectent comme fonctions test les développements par fonction de Green des champs-solutions. Lorsque les encadrements proposés font intervenir jusqu'aux corrélations à n points, ils sont eux-mêmes dits 'à n points'. De ce point de vue, les bornes de Wiener sont donc des bornes à 1 point. Cette hiérarchie ne se traduit cependant pas toujours par une hiérarchie de 'qualité' sur les bornes : Torquato et Beasley (1987, cités par Sahimi, 1995, p 166) ont remarqué au sujet du calcul de la perméabilité en milieu poreux que rajouter de l'information statistique dans un encadrement pouvait parfois détériorer la qualité de celui-ci.

Les premiers résultats intégrant des fonctions de corrélation à 3 points pour des matériaux biphasiques homogènes et isotropes ont été proprement finalisés indépendamment par Milton (1981,1982) puis par Torquato (voir la revue de Torquato, 1991). Pour un mélange de deux matériaux de permittivités ε_1 et ε_2 avec des fractions volumiques ϕ_1 et ϕ_2 , ils trouvent :

$$\left[\langle 1/\varepsilon \rangle - \frac{2\phi_1\phi_2(1/\varepsilon_1 - 1/\varepsilon_2)^2}{2\langle 1/\mathcal{F} \rangle + \langle 1/\varepsilon \rangle_\zeta} \right]^{-1} \leq \varepsilon_{eff} \leq \left[\langle \varepsilon \rangle - \frac{\phi_1\phi_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{\langle \mathcal{F} \rangle + 2\langle \varepsilon \rangle_\zeta} \right] \quad (\text{AI-B-116})$$

avec les notations suivantes :

$$\langle \varepsilon \rangle = \varepsilon_1\phi_1 + \varepsilon_2\phi_2 \quad \langle 1/\varepsilon \rangle = \phi_1/\varepsilon_1 + \phi_2/\varepsilon_2$$

$$\langle \mathcal{F} \rangle = \varepsilon_1\phi_2 + \varepsilon_2\phi_1 \quad \langle 1/\mathcal{F} \rangle = \phi_1/\varepsilon_2 + \phi_2/\varepsilon_1$$

$$\langle \varepsilon \rangle_\zeta = \varepsilon_1\zeta_1 + \varepsilon_2\zeta_2 \quad \langle 1/\varepsilon \rangle_\zeta = \zeta_1/\varepsilon_1 + \zeta_2/\varepsilon_2$$

$$\zeta_1 = 1 - \zeta_2 = \frac{9}{2\phi_1\phi_2} \int_{r_1=0}^{+\infty} \frac{dr_1}{r_1} \int_{r_2=0}^{+\infty} \frac{dr_2}{r_2} \int_{\theta=0}^{\pi} P_2(\cos\theta) \left[\phi_3^1(r_1, r_2, \theta) - \frac{\phi_2^1(r_1)\phi_2^1(r_2)}{\phi_1} \right] \sin\theta d\theta$$

P_2 est le polynôme de Legendre d'ordre 2. ϕ_2^1 et ϕ_3^1 sont les fonctions de corrélation à 2 et 3 points de la phase 1. L'intégrale ζ_1 est toujours comprise entre 0 et 1, et a été tabulée pour des géométries simples (réseaux périodiques de cylindres et de sphères) par Mc Phedran et Milton (1981). Milton (1982) note que les deux bornes coïncident jusqu'à l'ordre 3 en $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$.

Torquato (1991) rapporte que le cas anisotrope a depuis été traité formellement pour n points par Milton et finalisé par lui-même jusqu'à 4 points. La difficulté n'est en fait plus d'établir l'expression théorique des bornes, mais de calculer numériquement les intégrales faisant intervenir des fonctions de corrélation à 3, 4 points ou plus.

D'autres approches pour générer les champs-tests ont également été mises en oeuvre par Torquato (1986) dans des systèmes d'inclusions sphériques partiellement interpénétrables. Le fait de savoir qu'une des phases du composite se présente sous forme de billes est regardée comme une information géométrique en tant que telle, et mise à profit pour proposer des bornes plus resserrées.

Dans le cas des matériaux poreux, les bornes de Milton 'à trois points' donnent :

$$1 + \frac{1 - \phi}{2\xi_1} \leq \tau \leq +\infty \quad (\text{AI-B-117})$$

où le milieu 1 correspond aux pores.

3.4.3 Formulation variationnelle de Hashin et Shtrikman

Les systèmes de bornes évoqués jusqu'ici ont tous comme point de départ la formulation variationnelle (AI-B-110). Hashin et Shtrikman (1962) ont cependant montré que d'autres formulations variationnelles étaient possibles. Plutôt que de traiter séparément potentiel électrique et densité de courant, ils considèrent une combinaison linéaire des deux, dite 'champ de polarisation' :

$$\vec{T} = \vec{j} + \sigma_0 \vec{\nabla} U \quad (\text{AI-B-118})$$

avec σ_0 une constante arbitraire homogène à une conductivité. Ils montrent que lorsqu'on impose un potentiel linéaire sur la surface externe du composite, le champ \vec{T} est lui aussi un point stationnaire d'une fonctionnelle définie à partir de σ_0 et du champ de conductivité $\sigma(\vec{r})$ du matériau. Selon que σ_0 soit inférieur ou supérieur à toutes les conductivités σ_i des composants à la fois, \vec{T} réalise respectivement un maximum ou un minimum de cette fonctionnelle, et la valeur de cet extremum fournit le coefficient de transport effectif recherché.

En utilisant un champ test constant par morceaux dans chaque phase, et surtout, en sachant tenir compte de l'isotropie du matériau lors du calcul -délicat- de la valeur de la fonctionnelle pour ce champ, ils obtiennent :

$$\sigma_{eff} \begin{cases} \geq \\ \leq \end{cases} \left\{ \sigma_0 + \frac{A}{1 - A/(3\sigma_0)} \right\} \quad \text{pour } \sigma_0 \begin{cases} \geq \\ \leq \end{cases} \sigma_i \quad (\text{AI-B-119})$$

avec

$$A = \sum_i \frac{\phi_i}{(\sigma_i - \sigma_0)^{-1} + (3\sigma_0)^{-1}} \quad (\text{AI-B-120})$$

Les meilleures bornes s'obtiennent en faisant tendre σ_0 tour à tour vers la plus faible, puis vers la plus forte conductivité présente dans le matériau. Il apparaît que ces bornes sont optimales, car réalisées par certaines répartitions de phases homogènes et isotropes, et que le fait d'avoir su tenir compte de l'isotropie fournit un encadrement plus serré sur σ_{eff} qu'avec les bornes de Wiener. Willis (1977) a fait remarquer que bien que ne faisant intervenir dans le résultat que les fractions volumiques des constituants, les bornes de Hashin et Shtrikman devaient être considérées comme des bornes à 2 points.

Dans le cas du matériau poreux isotrope, on obtient :

$$\frac{3 - \phi}{2} \leq \tau \leq +\infty \quad (\text{AI-B-121})$$

3.4.4 Conclusion

Les systèmes de bornes présentent des résultats théoriques rigoureux d'un grand intérêt en électromagnétisme, où les 2 bornes sont parfois si serrées qu'elle fournissent directement la valeur de la propriété effective (Torquato, 1991). Elles ont également permis dans certains cas de prouver le caractère erroné d'estimations auto-cohérentes qui ne rentraient pas dans les bornes (Torquato, 1999). Néanmoins, dans le cas des matériaux poreux, le fait qu'une des phases soit de conductivité nulle rend souvent une des deux bornes triviales, ce qui fait que l'encadrement obtenu nous apprend en fait très peu sur le matériau étudié.

3.5 Simulation numérique

Dans toutes les situations précédemment évoquées, on recherche à estimer ou encadrer au mieux les propriétés de transport du matériau à partir d'une information statistique limitée. Dans les cas où la structure tridimensionnelle du matériau est connue, soit parce qu'on a procédé à une imagerie 3D de celui-ci, soit parce qu'on en a construit un modèle continu tridimensionnel, il est en fait possible -sinon de calculer à la main- de simuler directement les propriétés de transport diffusif.

La première approche consiste à faire un calcul du champ de concentration stationnaire dans l'expérience où une différence de concentration est imposée entre les faces opposées S_1 et S_2 . Il s'agit alors de résoudre les équations microscopiques du transport. Les variantes sont nombreuses en particulier en ce qui concerne l'écriture exacte des conditions aux limites sur les bords de la boîte ou le choix de la grandeur calculée. Hors cas trivial, il est rare que le problème puisse se traiter de manière analytique. Les techniques numériques mises en oeuvre sont alors souvent du type **éléments finis de volumes** (Auriault et Lewandowska, 1997a, ainsi que notre propre travail de thèse) ou **éléments finis de surface** (Kim et al., 1987).

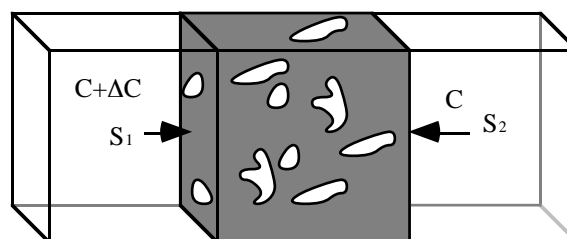


Figure AI-B-14 : Configuration de base dans les calculs par résolution des équations de transport microscopiques.

Une deuxième approche consiste à simuler par méthode dite de '**dynamique brownienne**' la marche aléatoire de particules à l'intérieur des pores. Là encore, différentes règles de simulation existent, concernant la manière de faire se déplacer les sondes, la gestion des collisions avec l'interface solide-pore ou la gestion des rencontres

avec un bord de la boîte (Tomadakis et Sotirchos, 1992, Vignoles, 1995, Pasquier, 1995, Cousin, 1996, Meyerhoff et Hesse, 1997, Burganos, 1998).

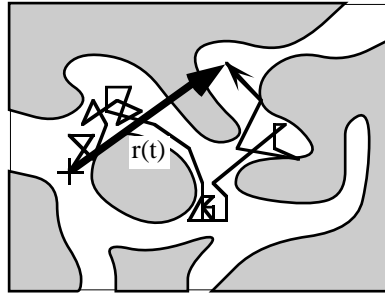


Figure AI-B-15 : Calcul de tortuosité par simulation de marche aléatoire.

D étant le coefficient d'autodiffusion à l'échelle microscopique, le coefficient d'autodiffusion à l'échelle macroscopique se calcule à partir du déplacement quadratique moyen $\langle r^2(t) \rangle$ des sondes aux temps longs selon :

$$D_{macro} = \frac{D}{\tau} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6t} \quad (\text{AI-B-122})$$

Typiquement, quelques dizaines de milliers de trajectoires simulées sont nécessaires pour arriver à un bon résultat.

Face au caractère peu fiable des méthodes directes et autocohérentes, et face à la relative inefficacité des systèmes de bornes, les méthodes numériques sont celles qui actuellement s'avèrent les plus intéressantes en ce qui concerne l'évaluation de la tortuosité dans les milieux poreux. Pourvu que l'on sache créer un modèle du matériau étudié, elles seules savent en effet prendre en compte automatiquement l'ensemble des corrélations dans le matériau et donner une estimation quantitative des propriétés de transport.

4. Théorèmes d'équivalence mathématique des modèles macroscopiques de transport

4.1 Présentation des résultats

Les résultats de ce paragraphe ont été établis au cours de cette thèse. Ils montrent que malgré des équations constitutives apparemment très différentes, la loi de Fick homogène, la loi de Fick avec noyau mémoire, le modèle de Coats et Smith ainsi que la grande majorité des modèles empiriques à plusieurs niveaux de porosité peuvent être vus comme des cas particuliers du modèle empirique à zones parallèles sans coefficients de partition (tous ces modèles sont présentés au chapitre I).

Cette équivalence doit s'entendre au sens suivant : la plupart de nos modèles mettent en jeu un ou plusieurs niveaux de porosité qui contiennent chacun leur propre concentration de traceur, avec éventuellement de l'adsorption sur les parois. Nous ne nous intéressons ici qu'à la quantité totale de traceur en un point donné du matériau, tous niveaux de porosité confondus, et adsorption incluse. Nous verrons qu'il est possible, par le biais de changement de variables, de transformer chaque type de modèle en un modèle à zones en parallèle. Notre seule exigence est que la quantité totale de traceur en un point dans le modèle 'transformé' s'identifie parfaitement à la quantité totale de traceur en un point dans le modèle initial. Nous ne cherchons à conserver ni la porosité totale du système, ni le nombre de niveaux de porosités. Notre travail est purement mathématique, et nous admettons le fait que dans le modèle transformé, suite au problème de la prise en compte des effets d'adsorption et des coefficients de partition, la porosité totale ne soit pas conservée (voire même, soit supérieure à 1).

Dans un premier temps, nous établissons l'équivalence entre la loi de Fick à noyau mémoire et le modèle à porosités en parallèle. Puis, nous montrons que la quasi-totalité des modèles présentés au Chapitre I dans le cadre de la dispersion peuvent s'écrire, une fois ramenés dans un contexte lié au seul transport par diffusion, sous forme d'un modèle à noyau mémoire, ce qui établit ainsi le résultat annoncé.

4.2 Loi de Fick à noyau mémoire

Commençons par redonner la forme de cette loi, en utilisant les mêmes notations qu'au chapitre I :

$$(\alpha_1\phi_1 + \alpha_2\phi_2) \frac{\partial C}{\partial t} = \sum_{i,j=1,2,3} D_{ij}^* \frac{\partial^2 C}{\partial x_i \partial x_j} + \alpha_2\phi_2 \int_{t^*=-\infty}^t K(t-t^*) \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} dt^* + O(\varepsilon) \quad (\text{AI-B-123})$$

avec

$$K(t) = \sum_{i=1}^{+\infty} k_i e^{-\frac{t}{\tau_i^*}} \quad (\text{AI-B-124})$$

$$\tau_i^* > 0 \quad 0 \leq k_i \leq 1 \quad \sum_{i=1}^{+\infty} k_i = 1$$

Si nous reprenons les calculs de Auriault, (1983), il apparaît que l'équation ici écrite pour C est en fait également valable à l'ordre le plus bas en ε pour le champ de

concentration dans la zone 1 -concentration notée C_1^0 -. Ceci signifie simplement qu'à l'échelle macroscopique, et à l'ordre 0 en ε , la concentration dans la zone 1 vérifie :

$$(\alpha_1\phi_1 + \alpha_2\phi_2)\frac{\partial C_1}{\partial t} = \sum_{i,j=1,2,3} D_{ij}^* \frac{\partial^2 C_1}{\partial x_i \partial x_j} + \alpha_2\phi_2 \int_{t_0}^t K(t-t_0) \frac{\partial^2 C_1}{\partial t^2} dt + O(\varepsilon) \quad (\text{AI-B-125})$$

Toujours en reprenant les calculs, la concentration moyenne dans la zone 2 vaut à l'ordre le plus bas en ε :

$$\langle C_2(\bar{x}, \bar{y}, t) \rangle_{\bar{y}} = C_1(\bar{x}, t) - \int_{t_0}^t \frac{\partial C_1}{\partial t}(\bar{x}, t_0) K(t-t_0) dt + O(\varepsilon) \quad (\text{AI-B-126})$$

La concentration totale de traceur en un point du matériau à l'échelle macroscopique est ainsi définie au premier ordre en ε par :

$$\begin{aligned} C(\bar{x}, t) &= \alpha_1\phi_1 C_1(\bar{x}, t) + \alpha_2\phi_2 \langle C_2(\bar{x}, \bar{y}, t) \rangle_{\bar{y}} \\ &= (\alpha_1\phi_1 + \alpha_2\phi_2) C_1(\bar{x}, t) - \alpha_2\phi_2 \int_{t_0}^t \frac{\partial C_1}{\partial t}(\bar{x}, t_0) K(t-t_0) dt + O(\varepsilon) \end{aligned} \quad (\text{AI-B-127})$$

Considérons maintenant les équations du modèle empirique à porosité en parallèle, en prenant tous les coefficients de partition égaux à 1 :

$$\begin{cases} \phi_1 \frac{\partial \mathcal{C}_1}{\partial t} = D_1^* \frac{\partial^2 \mathcal{C}_1}{\partial x^2} + \sum_{i=2}^{+\infty} \frac{\mathcal{C}_i - \mathcal{C}_1}{\tau_i} \\ \phi_i \frac{\partial \mathcal{C}_i}{\partial t} = -\frac{\mathcal{C}_i - \mathcal{C}_1}{\tau_i} \quad i \geq 2 \end{cases} \quad (\text{AI-B-128})$$

Toutes les variables et constantes de ce modèle portent des \sim afin de les différencier clairement du modèle à noyau mémoire. Les équations sur les concentrations \mathcal{C}_i ($i \geq 2$) s'intègrent en :

$$\mathcal{C}_i(t) = \mathcal{C}_1(t) - \int_{t_0}^t \frac{\partial \mathcal{C}_1}{\partial t}(t_0) e^{-\frac{t-t_0}{\tau_i}} dt \quad i \geq 2 \quad (\text{AI-B-129})$$

On en déduit :

$$\frac{\mathcal{C}_i - \mathcal{C}_1}{\tau_i} = -\phi_i \frac{\partial \mathcal{C}_i}{\partial t} = -\phi_i \frac{\partial \mathcal{C}_1}{\partial t} + \phi_i \int_{t_0}^t \frac{\partial^2 \mathcal{C}_1}{\partial t^2}(t_0) e^{-\frac{t-t_0}{\tau_i}} dt \quad i \geq 2 \quad (\text{AI-B-130})$$

Ainsi, après substitution dans l'équation en \mathcal{C}_1 , il vient :

$$\left(\sum_{i=1}^{+\infty} \phi_i \right) \frac{\partial \mathcal{C}_1}{\partial t} = \mathcal{D}_1^* \frac{\partial^2 \mathcal{C}_1}{\partial x^2} + \left(\sum_{i=2}^{+\infty} \phi_i \right) \int_{t \ominus -\infty}^t \left(\sum_{i=2}^{+\infty} \frac{\phi_i}{\left(\sum_{j=2}^{+\infty} \phi_j \right)} e^{\frac{t \ominus t}{\phi_i \tau_i}} \right) \frac{\partial^2 \mathcal{C}_1}{\partial t^2} (t \ominus dt) \quad (\text{AI-B-131})$$

Nous obtenons donc une équation semblable à l'équation (AI-B-125), pour peu que soient faites les analogies suivantes :

Modèle à noyau mémoire	Modèle de zones en série
$\alpha_1 \phi_1$	ϕ_1
$\alpha_2 \phi_2$	$\sum_{i=2}^{+\infty} \phi_i$
k_i ($i \geq 1$)	$\frac{\phi_{i+1}}{\left(\sum_{j=2}^{+\infty} \phi_j \right)}$ ($i \geq 1$)
τ_i^* ($i \geq 1$)	$\phi_{i+1} \tau_{i+1}$ ($i \geq 1$)
\underline{D}^*	\mathcal{D}_1^*
C_1	\mathcal{C}_1

Tableau AI-B-2 : Tableau d'analogies entre le modèle à noyau mémoire et le modèle à zones parallèles.

Les 4 premières lignes du tableau ne posent pas de difficulté particulière. A la 5^{ème} ligne, l'analogie entre le scalaire \mathcal{D}_1^* et le tenseur \underline{D}^* n'est pas possible dans le cas général, mais ce problème se résout en rétablissant l'aspect tridimensionnel du transport dans le modèle parallèle afin que \mathcal{D}_1^* redevienne lui-même un tenseur d'ordre 2.

Il ne nous reste plus qu'à comparer la quantité totale de traceur en un point de l'échelle macro dans les deux modèles. Elle a déjà été calculée pour le modèle à noyau mémoire (AI-B-127). Pour le modèle à zones parallèles, elle vaut :

$$\begin{aligned} \mathcal{C} &= \sum_{i=1}^{+\infty} \phi_i \mathcal{C}_i = \phi_1 \mathcal{C}_1 + \sum_{i=2}^{+\infty} \phi_i \left(\mathcal{C}_1 - \int_{t \ominus -\infty}^t \frac{\partial \mathcal{C}_1}{\partial t} (t \ominus dt) e^{\frac{t \ominus t}{\phi_i \tau_i}} \right) \\ &= \phi_1 \mathcal{C}_1 + \left(\sum_{i=2}^{+\infty} \phi_i \right) \mathcal{C}_1 - \left(\sum_{i=2}^{+\infty} \phi_i \right) \int_{t \ominus -\infty}^t \left(\sum_{i=2}^{+\infty} \frac{\phi_i}{\left(\sum_{j=2}^{+\infty} \phi_j \right)} e^{\frac{t \ominus t}{\phi_i \tau_i}} \right) \frac{\partial \mathcal{C}_1}{\partial t} (t \ominus dt) \end{aligned} \quad (\text{AI-B-132})$$

Compte tenu du tableau des analogies ci-dessus, cette dernière expression s'identifie totalement avec l'expression (AI-B-127). Cette dernière remarque nous permet finalement d'affirmer qu'en respectant les correspondances du tableau ci-dessus, nous construisons un modèle à zones parallèles équivalent au modèle à noyau mémoire de Auriault et Lewandowska (1995).

4.3 Modèles multi-porosité

La majorité des modèles macroscopiques présentés au Chapitre I pour la dispersion, une fois adaptés au problème du transport par diffusion, prennent la forme suivante :

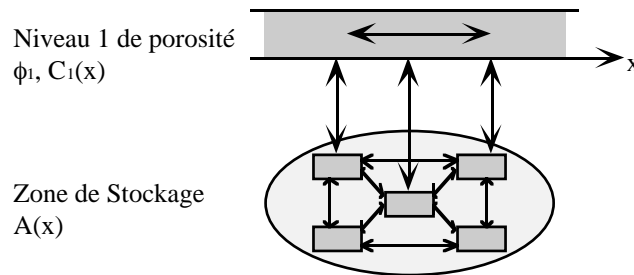


Figure AI-B-16 : Schéma de principe des modèles de diffusion à plusieurs niveaux de porosité. Les flèches symbolisent des échanges par diffusion

Ils se composent d'une porosité 'circulante' -niveau 1- qui est connectée de manière plus ou moins complexe à tout un ensemble d'autres niveaux de porosité qui constituent ensemble une zone de 'stockage'. Le niveau 1 de porosité est le seul niveau qui permette de se déplacer d'un point à un autre dans le matériau, et les échanges entre tous les niveaux de porosité sont gérés par des systèmes d'équations linéaires.

Nous appelons $A(x, t)$ la quantité de traceur -ramenée en concentration par unité de volume de matériau- contenue à tout instant dans la zone de stockage. x est la coordonnée dans le matériau à l'échelle macroscopique. La concentration dans le niveau 1 de porosité vérifie :

$$\phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1^* \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \frac{\partial A}{\partial t} \quad (\text{AI-B-133})$$

et la concentration totale de traceur à l'échelle macroscopique vaut :

$$C(x, t) = \phi_1 C_1(x, t) + A(x, t) \quad (\text{AI-B-134})$$

La linéarité du système implique que $A(x, t)$ est une fonction linéaire de $C_1(x, t)$, que nous cherchons maintenant à expliciter plus avant. Pour cela, nous détaillons le contenu de la zone de stockage. Nous pouvons y trouver diverses sortes de niveaux de porosité :

- des niveaux 'discrets', caractérisés par une porosité ϕ_i^D sans dimension, et qui contiennent une concentration $C_i^D(x, t)$ de traceur. Ce sont typiquement les niveaux que l'on trouve dans les modèles de Coats et Smith ou les modèles à zone en série et/ou en parallèle.

- des niveaux qui, comme dans les modèles de Skopp et Warrick ou de Kubin et Kucera, se déploient dans des dimensions 'fictives' de l'espace sous forme d'inclusions de volume V_i de dimensionnalité quelconque. Un niveau est caractérisé par la porosité ϕ_i^V intrinsèque au volume V_i , une densité n_i homogène à $1/V_i$ qui correspond au nombre de volumes V_i par unité de volume de matériau, et contient une concentration $C_i^V(x, \vec{r}, t)$ de traceur -qui s'exprime toujours en nombre de particules par unité de volume 3D-, où \vec{r} est le vecteur position à l'intérieur du volume V_i .

Les effets d'adsorption peuvent toujours être artificiellement pris en compte d'une de ces deux manières.

La quantité de traceur $A(x, t)$ dans la zone de stockage s'écrit alors :

$$A(x, t) = \sum_i \phi_i^D C_i^D(x, t) + \sum_i n_i \int_{\vec{r} \in V_i} \phi_i^V C_i^V(x, \vec{r}, t) dV_i \quad (\text{AI-B-135})$$

Nous appelons $C_{i,eq}^D$ et $C_{i,eq}^V$ l'état des concentrations à l'équilibre dans les divers niveaux de porosité lorsque $C_1 = 1$. Nous ne les supposons en rien égaux à un, ce qui nous permet de prendre en compte la présence éventuelle de coefficients de partition entre les divers niveaux de porosité.

Nous considérons à présent le problème de vidange des zones de stockage. Nous supposons que les concentrations sont initialement à l'équilibre entre tous les niveaux de porosité du système, avec $C_1 = 1$, et à $t = 0$, nous maintenons brusquement la concentration C_1 à 0. Nous cherchons à calculer $A(x, t)$ au cours du temps.

La zone de stockage étant gérée par des équations linéaires, il existe à l'intérieur de celle-ci des 'états propres de vidange', à savoir des familles j de fonctions $\varphi_i^{V,j}(\vec{r})$ et de constantes $\varphi_i^{D,j}$ à valeur réelles -éventuellement négatives- telles que :

1) Si à $t = 0$, nous imposons comme état initial dans le problème de vidange :

$$\begin{cases} C_i^D(x, t = 0) = \varphi_i^{D,j} \\ C_i^V(x, \vec{r}, t = 0) = \varphi_i^{V,j}(\vec{r}) \end{cases} \quad (\text{AI-B-136})$$

alors l'état des concentrations au cours du temps est :

$$\begin{cases} C_i^D(x, t > 0) = \varphi_i^{D,j} e^{-\frac{t}{\tau_j^*}} \\ C_i^V(x, \vec{r}, t > 0) = \varphi_i^{V,j}(\vec{r}) e^{-\frac{t}{\tau_j^*}} \end{cases} \quad (\text{AI-B-137})$$

Où τ_j^* est un 'temps propre' -positif- de diffusion associé à l'état propre j .

2) Les états propres sont orthonormés selon le produit scalaire :

$$\sum_i \frac{\phi_i^D}{C_{i,eq}^D} \varphi_i^{D,j_1} \varphi_i^{D,j_2} + \sum_i n_i \int_{\vec{r} \in V_i} \frac{\phi_i^V}{C_{i,eq}^V} \varphi_i^{V,j_1}(\vec{r}) \varphi_i^{V,j_2}(\vec{r}) dV_i = \delta_{j_1, j_2} \quad (\text{AI-B-138})$$

3) Tout état de concentration dans la zone de stockage peut se décomposer sur les états propres selon :

$$\begin{cases} C_i^D(x) = \sum_j \alpha_j(x) \varphi_i^{D,j} \\ C_i^V(x, \vec{r}) = \sum_j \alpha_j(x) \varphi_i^{V,j}(\vec{r}) \end{cases} \quad (\text{AI-B-139})$$

avec :

$$\alpha_j(x) = \sum_i \frac{\phi_i^D}{C_{i,eq}^D} \varphi_i^{D,j} C_i^D(x) + \sum_i n_i \int_{\vec{r} \in V_i} \frac{\phi_i^V}{C_{i,eq}^V} \varphi_i^{V,j}(\vec{r}) C_i^D(x, \vec{r}) dV_i \quad (\text{AI-B-140})$$

Nous pouvons ainsi écrire l'état initial du 'vrai' problème de vidange selon :

$$\begin{cases} C_i^D(x, t=0) = C_{i,eq}^D = \sum_i \alpha_j \varphi_i^{D,j} \\ C_i^V(x, \vec{r}, t=0) = C_{i,eq}^V = \sum_i \alpha_j \varphi_i^{V,j}(\vec{r}) \end{cases} \quad (\text{AI-B-141})$$

où les α_j valent maintenant :

$$\alpha_j(x) = \sum_i \phi_i^D \varphi_i^{D,j} + \sum_i n_i \int_{\vec{r} \in V_i} \phi_i^V \varphi_i^{V,j}(\vec{r}) dV_i \quad (\text{AI-B-142})$$

Cet état évolue au cours du temps selon :

$$\begin{cases} C_i^D(x, t) = C_{i,eq}^D = \sum_i \alpha_j \varphi_i^{D,j} e^{-\frac{t}{\tau_j^*}} \\ C_i^V(x, \vec{r}, t) = C_{i,eq}^V = \sum_i \alpha_j \varphi_i^{V,j}(\vec{r}) e^{-\frac{t}{\tau_j^*}} \end{cases} \quad (\text{AI-B-143})$$

On en déduit immédiatement la solution $A(x, t)$ du problème de vidange (qui est d'ailleurs indépendante de x) :

$$A(t) = \sum_i \phi_i^D C_i^D(t) + \sum_i n_i \int_{\vec{r} \in V_i} \phi_i^V C_i^V(\vec{r}, t) dV_i = \sum_j (\alpha_j)^2 e^{-\frac{t}{\tau_j^*}} \quad (\text{AI-B-144})$$

Nous posons enfin :

$$\phi_2 = \sum_i (\alpha_i)^2 \quad (\text{AI-B-145})$$

de sorte à réécrire :

$$A(t) = \phi_2 K(t) \quad (\text{AI-B-146})$$

La fonction $K(t)$ ainsi définie possède alors toutes les caractéristiques du noyau mémoire du modèle de Auriault et Lewandowska (1995) : c'est une somme dénombrable à coefficients positifs d'exponentielles décroissantes qui vaut 1 en $t = 0$.

Revenons maintenant au système poreux initial. La réponse de $A(x, t)$ à une marche de concentration dans la porosité 1 de la forme :

$$C_1(x, t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t \geq 0 \end{cases} \quad (\text{AI-B-147})$$

s'exprime simplement en fonction du noyau selon :

$$A(x, t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \phi_2(1 - K(t)) & t \geq 0 \end{cases} \quad (\text{AI-B-148})$$

Si on assimile l'évolution de C_1 au cours du temps à une série de marches de hauteur $\frac{\partial C_1}{\partial t} \delta t$ ayant lieu tous les δt , il vient ainsi immédiatement dans le cas général :

$$A(x, t) = \phi_2 \left(C_1(x, t) - \int_{t \ominus -\infty}^t \frac{\partial C_1}{\partial t} (t \ominus K(t - t \ominus dt) \right) \quad (\text{AI-B-149})$$

Nous obtenons finalement par substitution dans l'équation (AI-B-133) la forme transformée des équations du système :

$$(\phi_1 + \phi_2) \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1^* \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \phi_2 \int_{t \ominus -\infty}^t \frac{\partial^2 C_1}{\partial t^2} (t \ominus K(t - t \ominus dt) \quad (\text{AI-B-150})$$

Il s'agit d'une équation à noyau mémoire, compatible avec le modèle de départ dans le sens où $\phi_1 C_1(x, t) + A(x, t)$ n'a jamais cessé de représenter la quantité totale de traceur par unité de volume de matériau.

4.4 Conclusion

Nous venons de démontrer que le modèle à porosités en parallèle permet de traduire le comportement à l'échelle macroscopique de la quasi-totalité des modèles de transport rencontrés dans la littérature. Le seul modèle à lui échapper est celui de Bai et Elsworth (1995), qui utilise un coefficient de diffusion dans chaque niveau de porosité, et qui sort du cadre de la famille de modèles traitée ci-dessus.

5. Propriétés mathématiques du coefficient de diffusion $D(t)$

Ce paragraphe fait état de résultats établis au cours de ce travail de thèse. Nous démontrons, en 3 étapes, que dans tout matériau poreux homogène, le coefficient de diffusion dépendant du temps est une fonction convexe et décroissante du temps.

5.1. Échantillon de taille finie entièrement connecté

5.1.1 Hypothèses

Nous considérons un échantillon poreux de taille finie, de volume poral V_p , dans lequel les équations de la diffusion s'écrivent :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C \quad \text{dans les pores} \quad (\text{AI-B-151})$$

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla} C = 0 \quad \text{à l'interface pore-matière et sur les bords de l'échantillon} \quad (\text{AI-B-152})$$

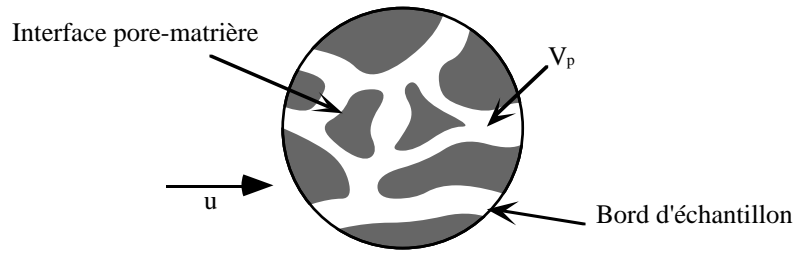


Figure AI-B-17 : Échantillon poreux de taille finie entièrement connecté. La matière est en gris, et les pores en blanc.

Nous écrivons le propagateur de diffusion dans le formalisme des modes propres :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = \frac{1}{V_p} \sum_{n=0}^{+\infty} |\phi_n(\vec{q})|^2 e^{-D\lambda_n t} \quad (\text{AI-B-153})$$

Nous rappelons que les modes propres $\varphi_n(\vec{r})$ sont une base orthonormée de fonctions qui vérifient :

$$\begin{cases} \Delta\varphi_n(\vec{r}) = -\lambda_n\varphi_n(\vec{r}) & \text{dans les pores} \\ \vec{n} \cdot \vec{\nabla}\varphi_n(\vec{r}) = 0 & \text{à l'interface et en bord d'échantillon} \end{cases} \quad (\text{AI-B-154})$$

et :

$$\int_{\vec{r} \in V_p} \varphi_n(\vec{r}) \varphi_m^*(\vec{r}) d^3r = \delta_{n,m} \quad (\text{AI-B-155})$$

Nous supposons en outre que nous avons choisi les $\varphi_n(\vec{r})$ à valeurs réelles (cela est possible), et que la numérotation de ces fonctions se fait de sorte que les λ_n soient rangés par ordre croissant, et comptés autant de fois que leurs ordres de multiplicité.

Nous aurons enfin besoin dans la suite des deux résultats suivant.

- Le premier porte sur l'expression de l'état fondamental :

$$\varphi_0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_p}} \quad \lambda_0 = 0 \quad (\text{AI-B-156})$$

La connexité du réseau implique de plus que la valeur propre nulle est d'ordre de multiplicité 1 d'où :

$$\forall n > 0 \quad \lambda_n > 0 \quad (\text{AI-B-157})$$

- Le deuxième résultat porte sur le comportement limite de la suite des λ_n :

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} \lambda_n = +\infty \quad (\text{AI-B-158})$$

5.1.2 Définitions

Nous restreignons l'étude de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ à une direction particulière que nous repérons par un vecteur unitaire \vec{u} .

V_p étant d'extension finie, il existe une limite au delà de laquelle aucune particule ne peut diffuser. Le propagateur $G(\vec{r}, t)$ est donc une fonction nulle partout, sauf sur un domaine d'extension finie, approximativement de même taille que le réseau poreux et centré autour de $\vec{r} = 0$. Ainsi, les résultats généraux sur les transformées de Fourier nous apprennent que $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ est infiniment dérivable par rapport aux coordonnées du vecteur \vec{q} . Comme par ailleurs, $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ est symétrique en \vec{q} et est égal à 1 en $\vec{q} = 0$, nous pouvons faire à t fixé un développement de $\mathcal{G}(q\vec{u}, t)$ selon :

$$\mathcal{G}(q\vec{u}, t) = 1 - D_{\vec{u}}(t)q^2t + O(q^4) = e^{-D_{\vec{u}}(t)q^2t} + O(q^4) \quad (\text{AI-B-159})$$

Ce développement nous sert à définir un coefficient de diffusion $D_{\vec{u}}(t)$ dépendant du temps dans la direction \vec{u} . Notons que $D_{\vec{u}}(t)$ se définit de manière équivalente à partir du déplacement quadratique moyen des particules parallèlement à \vec{u} par :

$$2D_{\vec{u}}(t)t = \langle (\vec{r} \cdot \vec{u})^2 \rangle (t) = \int_{\vec{r}} (\vec{r} \cdot \vec{u})^2 G(\vec{r}, t) d^3r \quad (\text{AI-B-160})$$

Nous posons :

$$a_n(q) = \frac{1}{V_p} |\phi_n(q\vec{u})|^2 \quad (\text{AI-B-161})$$

Il s'agit de fonctions à valeurs réelles positives. Les fonctions ϕ_n étant elles aussi des transformées de Fourier de fonctions à support fini, elles sont indéfiniment dérivables, et donc, $a_n(q)$ également. De plus, le fait que les $\varphi_n(\vec{r})$ aient été choisies à valeurs réelles entraîne que :

$$\phi_n(\vec{q}) = \phi_n^*(-\vec{q}) \quad (\text{AI-B-162})$$

d'où nous déduisons immédiatement que les $a_n(q)$ sont symétriques selon :

$$a_n(q) = a_n(-q) \quad (\text{AI-B-163})$$

Enfin, on calcule :

$$a_0(0) = \frac{1}{V_p} \left| \int_{\vec{r} \in V_p} \varphi_0(\vec{r}) d^3r \right|^2 = 1 \quad (\text{AI-B-164})$$

$$a_n(0) = \frac{1}{V_p} \left| \int_{\vec{r} \in V_p} \varphi_n(\vec{r}) d^3r \right|^2 = \frac{1}{V_p} \left| \sqrt{V_p} \int_{\vec{r} \in V_p} \varphi_n(\vec{r}) \varphi_0(\vec{r}) d^3r \right|^2 = 0 \quad n > 0 \quad (\text{AI-B-165})$$

Nous pouvons donc pour chaque fonction $a_n(q)$ faire un développement limité de la forme :

$$a_0(q) = 1 + b_0 q^2 + o(q^2) \quad (\text{AI-B-166})$$

$$a_n(q) = b_n q^2 + o(q^2) \quad n > 0 \quad (\text{AI-B-167})$$

Nous établissons maintenant quelques propriétés essentielles pour les nombres -réels- b_n . Par définition...

$$\begin{aligned}
b_n &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \left(\frac{1}{V_p} \left| \int_{r \in V_p} \varphi_n(\vec{r}) e^{iq\vec{u} \cdot \vec{r}} d^3r \right|^2 \right) \Bigg|_{q=0} \\
&= \frac{1}{2V_p} \left\{ \left(\int_{r \in V_p} -\varphi_n(\vec{r})(\vec{r} \cdot \vec{u})^2 e^{iq\vec{u} \cdot \vec{r}} d^3r \right) \left(\int_{r \in V_p} \varphi_n(\vec{r}) e^{-iq\vec{u} \cdot \vec{r}} d^3r \right) \right. \\
&\quad + 2 \left(\int_{r \in V_p} i\varphi_n(\vec{r})(\vec{r} \cdot \vec{u}) e^{iq\vec{u} \cdot \vec{r}} d^3r \right) \left(\int_{r \in V_p} -i\varphi_n(\vec{r})(\vec{r} \cdot \vec{u}) e^{-iq\vec{u} \cdot \vec{r}} d^3r \right) \\
&\quad \left. + \left(\int_{r \in V_p} \varphi_n(\vec{r}) e^{iq\vec{u} \cdot \vec{r}} d^3r \right) \left(\int_{r \in V_p} -\varphi_n(\vec{r})(\vec{r} \cdot \vec{u})^2 e^{-iq\vec{u} \cdot \vec{r}} d^3r \right) \right\}_{q=0} \\
&= \frac{1}{V_p} \left\{ \left(\int_{r \in V_p} \varphi_n(\vec{r})(\vec{r} \cdot \vec{u}) d^3r \right)^2 - \left(\int_{r \in V_p} \varphi_n(\vec{r})(\vec{r} \cdot \vec{u})^2 d^3r \right) \left(\int_{r \in V_p} \varphi_n(\vec{r}) d^3r \right) \right\}
\end{aligned}$$

Nous en déduisons que pour $n = 0$, comme $\varphi_0(\vec{r}) = 1/\sqrt{V_p}$:

$$b_0 = \left(\int_{\vec{r} \in V_p} \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{u}}{\sqrt{V_p}} \right) \varphi_0(\vec{r}) d^3r \right)^2 - \int_{\vec{r} \in V_p} \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{u}}{\sqrt{V_p}} \right)^2 d^3r \quad (\text{AI-B-168})$$

Et pour $n > 0$, du fait que les fonctions $\varphi_{n>0}(\vec{r})$ sont de moyenne nulle :

$$b_n = \left(\int_{\vec{r} \in V_p} \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{u}}{\sqrt{V_p}} \right) \varphi_n(\vec{r}) d^3r \right)^2 \quad (\text{AI-B-169})$$

Nous reconnaissons dans les expressions ci-dessus les coefficients (que nous nommons α_n) de décomposition de la fonction $\vec{r} \mapsto (\vec{r} \cdot \vec{u} / \sqrt{V_p})$ sur la base des $\varphi_n(\vec{r})$. En effet, en posant :

$$\alpha_n = \int_{\vec{r} \in V_p} \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{u}}{\sqrt{V_p}} \right) \varphi_n(\vec{r}) d^3r \quad (\text{AI-B-170})$$

Nous pouvons écrire formellement :

$$\frac{\vec{r} \cdot \vec{u}}{\sqrt{V_p}} = \sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n \varphi_n(\vec{r}) \quad (\text{AI-B-171})$$

Dans notre cas particulier, les coefficients α_n sont réels. Une propriété des α_n est la formule de Parseval :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n^2 = \int_{\vec{r} \in V_p} \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{u}}{\sqrt{V_p}} \right)^2 d^3r \quad (\text{AI-B-172})$$

Il vient ainsi que :

- Pour tout $n > 0$, les coefficients $b_n = \alpha_n^2$ sont positifs.
- La somme des b_n est absolument convergente et vaut 0 :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} b_n = \sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n^2 - \int_{\vec{r} \in V_p} \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{u}}{\sqrt{V_p}} \right)^2 d^3r = 0 \quad (\text{AI-B-173})$$

- Comme corollaire de ces 2 dernières propositions, b_0 est négatif.

Nous définissons enfin les fonctions $A_N(q)$ par :

$$A_N(q) = \sum_{n=N+1}^{+\infty} a_n(q) = 1 - \sum_{n=0}^N a_n(q) \quad (\text{AI-B-174})$$

La formule de Parseval appliquée à la fonction $\vec{r} \mapsto e^{iq\vec{u} \cdot \vec{r}}$ et la positivité des $a_n(q)$ montre que à q fixé, la suite $A_N(q)$ est positive, décroissante, et tend vers 0 quand N tend vers l'infini. En outre, il est possible d'effectuer à partir de la somme finie du membre de droite un développement en q à N fixé des $A_N(q)$ selon :

$$A_N(q) = B_N q^2 + o(q^2) \quad (\text{AI-B-175})$$

avec :

$$B_N = - \sum_{n=0}^N b_n \quad (\text{AI-B-176})$$

Les propriétés établies sur les b_n montrent que la suite des B_N est positive, décroissante et tend vers 0.

5.1.3 Une expression exacte du coefficient de diffusion

Les définitions ci-dessus et la relation d'ordre entre les λ_n permettent d'écrire :

$$0 \leq \sum_{n=N+1}^{+\infty} a_n(q) e^{-D\lambda_n t} \leq \sum_{n=N+1}^{+\infty} a_n(q) e^{-D\lambda_{N+1} t} = A_N(q) e^{-D\lambda_{N+1} t} \quad (\text{AI-B-177})$$

Nous en déduisons à l'aide de l'expression (AI-B-169) que pour tout $N > 0$:

$$\sum_{n=0}^N a_n(q) e^{-D\lambda_n t} \leq \mathcal{G}(q\bar{u}, t) \leq \sum_{n=0}^N a_n(q) e^{-D\lambda_n t} + A_N(q) e^{-D\lambda_{N+1} t} \quad (\text{AI-B-178})$$

Comme nous manipulons ici des sommes finies, nous pouvons réécrire ces inégalités sur les développements limités :

$$\begin{aligned} 1 - \left(- \sum_{n=0}^N b_n e^{-D\lambda_n t} \right) q^2 + o(q^2) &\leq 1 - D_{\bar{u}}(t) q^2 t + o(q^2) \\ &\leq 1 - \left(- \sum_{n=0}^N b_n e^{-D\lambda_n t} - B_N e^{-D\lambda_{N+1} t} \right) q^2 + o(q^2) \end{aligned} \quad (\text{AI-B-179})$$

Il vient ainsi que à t fixé et pour tout N :

$$\frac{1}{t} \left(- \sum_{n=0}^N b_n e^{-D\lambda_n t} - B_N e^{-D\lambda_{N+1} t} \right) \leq D_{\bar{u}}(t) \leq \frac{1}{t} \left(- \sum_{n=0}^N b_n e^{-D\lambda_n t} \right) \quad (\text{AI-B-180})$$

Nous faisons maintenant tendre N vers l'infini. Tout d'abord, pour tout $N > 0$:

$$\sum_{n=0}^N b_n e^{-D\lambda_n t} \leq \sum_{n=0}^N b_n \leq \sum_{n=0}^{+\infty} b_n \quad (\text{AI-B-181})$$

donc la somme du terme de gauche converge quand $N \rightarrow +\infty$.

Ensuite, pour tout $N > 0$:

$$0 \leq B_N \leq -b_0 \quad (\text{AI-B-182})$$

donc :

$$0 \leq B_N e^{-D\lambda_{N+1} t} \leq -b_0 e^{-D\lambda_{N+1} t} \quad (\text{AI-B-183})$$

La propriété (AI-B-158) implique alors que pour tout $t > 0$:

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} B_N e^{-D\lambda_{N+1} t} = 0 \quad (\text{AI-B-184})$$

Nous montrons ainsi que pour tout temps non nul :

$$D_{\bar{u}}(t) = \frac{1}{t} \left(- \sum_{n=0}^{+\infty} b_n e^{-D\lambda_n t} \right) \quad (\text{AI-B-185})$$

5.1.4 Décroissance et convexité du coefficient de diffusion

Nous utilisons à présent la formule (AI-B-185) pour établir le caractère décroissant du coefficient de diffusion. Comme la somme des b_n est nulle, nous pouvons écrire :

$$- \sum_{n=0}^{+\infty} b_n e^{-D\lambda_n t} = -b_0 - \sum_{n=1}^{+\infty} b_n e^{-D\lambda_n t} = \sum_{n=1}^{+\infty} b_n - \sum_{n=1}^{+\infty} b_n e^{-D\lambda_n t} = \sum_{n=1}^{+\infty} b_n (1 - e^{-D\lambda_n t})$$

d'où :

$$D_{\bar{u}}(t) = \sum_{n=1}^{+\infty} b_n \frac{1 - e^{-D\lambda_n t}}{t} = \sum_{n=1}^{+\infty} b_n D\lambda_n f(D\lambda_n t) \quad (\text{AI-B-186})$$

où nous avons posé :

$$f(t) = \frac{1 - e^{-t}}{t} \quad (\text{AI-B-187})$$

Une étude de fonction sans difficulté montre que $f(t)$ est strictement décroissante, convexe -c'est à dire, de dérivée seconde positive-, tend vers 1 en 0, et vers 0 à l'infini. $D_{\bar{u}}(t)$ apparaît ainsi comme une somme infinie de fonctions décroissantes et convexes, ce qui établit finalement que $D_{\bar{u}}(t)$ est lui même une fonction décroissante et convexe du temps.

Nous pouvons en outre vérifier la propriété annoncée dans la partie bibliographique de ce manuscrit que $D_{\bar{u}}(t=0) = D$. En effet, il vient en corollaire de (AI-B-186) que :

$$D_{\bar{u}}(t=0) = D \sum_{n=1}^{+\infty} b_n \lambda_n = D \sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n^2 \lambda_n \quad (\text{AI-B-188})$$

avec :

$$\alpha_n = \int_{\vec{r} \in V_p} \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{u}}{\sqrt{V_p}} \right) \varphi_n(\vec{r}) d^3 r \quad (\text{AI-B-189})$$

Le résultat s'obtient immédiatement par application d'une des formules de Parseval (Dautray et Lions, 1985, voir chapitre I) qui nous apprend que dans ce contexte :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n^2 \lambda_n = \int_{\vec{r} \in V_p} \left\| \vec{\nabla} \left(\frac{\vec{u} \cdot \vec{r}}{\sqrt{V_p}} \right) \right\|^2 d^3 r = \frac{1}{V_p} \int_{\vec{r} \in V_p} \|\vec{u}\|^2 d^3 r = 1 \quad (\text{AI-B-190})$$

Le fait d'être en milieu d'extension finie fait cependant ici que la limite aux temps longs de $D_{\vec{u}}(t)$ est systématiquement nulle, quelle que soit la direction \vec{u} considérée.

5.2 Échantillon quelconque de taille finie

Nous examinons en corollaire du résultat précédent le cas où le réseau poreux de notre échantillon, toujours de taille finie, est constitué d'un certain nombre N de composantes connexes de volumes V_i ($1 \leq i \leq N$). Il s'agit en fait du cas de figure le plus pertinent, car il s'applique à tout échantillon étudié en laboratoire.

Nous considérons séparément chacune des composantes. Nous y définissons les propagateurs $G_i(\vec{r}, t)$ et les coefficients de diffusion dépendant du temps dans la direction du vecteur unitaire \vec{u} selon :

$$\mathcal{G}_i(q\vec{u}, t) = e^{-D_{\vec{u},i}(t)q^2 t} + o(q^2) \quad (\text{AI-B-191})$$

Les V_i étant connexes et de taille finie, le résultat de décroissance pour le milieu connexe s'applique directement à chacune des fonctions $D_{\vec{u},i}(t)$.

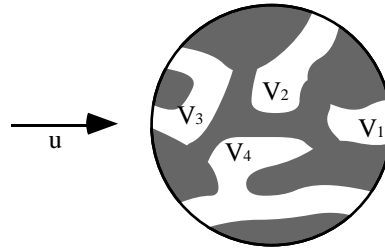


Figure AI-B-18 : Échantillon de taille finie à plusieurs composantes connexes. Les composantes sont numérotées individuellement. La matière est en gris, les pores en blanc.

Le propagateur de diffusion de l'ensemble de l'échantillon s'écrit enfin comme la somme pondérée :

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{V_p} \sum_{i=1}^N V_i G_i(\vec{r}, t) \quad (\text{AI-B-192})$$

Nous en déduisons que le coefficient de diffusion dans la direction \vec{u} pour l'ensemble du réseau est lui-même de la forme :

$$D_{\vec{u}}(t) = \frac{1}{V_p} \sum_{i=1}^N V_i D_{\vec{u},i}(t) \quad (\text{AI-B-193})$$

Ce coefficient de diffusion apparaît donc comme une somme de fonctions décroissantes et convexes. C'est donc lui-même une fonction décroissante et convexe du temps. Nous conservons en outre comme propriétés que $D_{\vec{u}}(t=0) = D$, et que $D_{\vec{u}}(t = +\infty) = 0$.

5.3 Échantillon infini

Les démonstrations mathématiques qui précèdent ne peuvent pas se transposer à un matériau infini, car la théorie des bases de modes propres s'effondre. Nous pensons néanmoins que le résultat sur le caractère monotone décroissant du coefficient de diffusion peut s'étendre à ce dernier cas, sur la base du raisonnement -plus physique que mathématique- suivant.

Soient un matériau poreux infini homogène, un point origine O dans ce matériau, et \mathcal{S}_R la famille des sphères de rayon R centrées en O ($0 < R < +\infty$). Ces sphères servent à découper mentalement dans le réseau poreux une série d'échantillons de taille croissante -mais toujours finie-. Si nous nous intéressons au problème de la diffusion à l'intérieur de chacune des sphères -avec des conditions de flux nul à travers la surface de celles-ci-, nous obtenons une famille de coefficients de diffusion dépendant du temps $D_{\vec{u},R}(t)$ qui caractérisent la diffusion dans la direction du vecteur unitaire \vec{u} , et qui vérifient chacun à R fixé le théorème de décroissance en milieu fini quelconque.

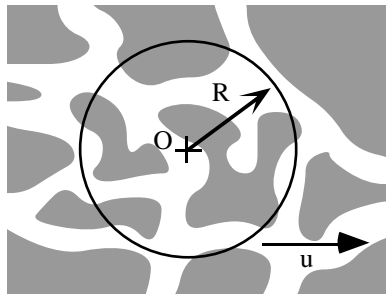


Figure AI-B-19 : Sphère de rayon R tracée dans un milieu poreux homogène infini.

Nous nous fixons un temps de diffusion t . Pendant ce temps, les particules qui diffusent dans le matériau infini subissent dans la direction \vec{u} un déplacement quadratique moyen $\langle (\vec{r} \cdot \vec{u})^2 \rangle_{\infty}(t)$ grâce auquel se calcule le coefficient de diffusion dans cette direction selon :

$$D_{\vec{u}}(t) = \frac{\langle (\vec{r} \cdot \vec{u})^2 \rangle_{\infty}(t)}{2t} \quad (\text{AI-B-194})$$

Nous considérons maintenant la diffusion dans une sphère \mathcal{S}_R dont le rayon R aurait été pris très supérieur à $\langle (\vec{r} \cdot \vec{u})^2 \rangle_{\infty}(t)$, et au moins supérieur à la taille du VER. Pendant le temps t l'essentiel des particules dans \mathcal{S}_R ne rencontrent pas les bords de celle-ci. Pour ces particules, le déplacement quadratique moyen est donc le même que

dans le cas du matériau infini. Seules les particules situées près de la paroi de la sphère connaissent un mode de diffusion différent. Nous estimons la proportion de molécules concernées à :

$$(4\pi R^2 \sqrt{\langle (\vec{r} \cdot \vec{u})^2 \rangle_\infty}) / (\frac{4}{3} \pi R^3) = \frac{3\sqrt{\langle (\vec{r} \cdot \vec{u})^2 \rangle_\infty}}{R} \quad (\text{AI-B-195})$$

Ces particules près du bord ont certainement un déplacement quadratique moyen différent du cas infini, mais nous pensons que celui-ci reste au plus du même ordre de grandeur que $\langle (\vec{r} \cdot \vec{u})^2 \rangle_\infty (t)$. Nous écrivons ainsi le déplacement quadratique moyen dans la sphère selon :

$$\langle (\vec{r} \cdot \vec{u})^2 \rangle_R (t) = \langle (\vec{r} \cdot \vec{u})^2 \rangle_\infty (t) + \frac{\sqrt{\langle (\vec{r} \cdot \vec{u})^2 \rangle_\infty}}{R} O(\langle (\vec{r} \cdot \vec{u})^2 \rangle_\infty (t)) \quad (\text{AI-B-196})$$

Il vient ainsi, à t fixé, et en faisant tendre R vers l'infini que :

$$\lim_{R \rightarrow +\infty} \langle (\vec{r} \cdot \vec{u})^2 \rangle_R (t) = \langle (\vec{r} \cdot \vec{u})^2 \rangle_\infty (t) \quad (\text{AI-B-197})$$

Nous en déduisons immédiatement pour les coefficients de diffusion que :

$$\lim_{R \rightarrow +\infty} D_{\vec{u},R}(t) = D_{\vec{u}}(t) \quad (\text{AI-B-198})$$

Le coefficient de diffusion $D_{\vec{u}}(t)$ en milieu infini apparaît ainsi comme une limite de fonctions décroissantes et convexes du temps. Il est donc lui même une fonction décroissante et convexe du temps, ce qui établit le résultat annoncé.

ANNEXE II

Compléments du chapitre II

- *Le code 3D d'éléments finis temporels*
- *Calcul numérique des figures de dispersion*

1. Résolution numérique 3D de la loi de Fick

1.1 Conception du code d'éléments finis temporels

L'écriture du code informatique qui nous a permis de calculer des figures de dispersion en matériau périodique au Chapitre II s'est faite en deux étapes. Nous avons tout d'abord écrit un code de calcul permettant de résoudre en 3D et dans le temps l'équation de Fick dans une microstructure de matériau maillée à l'intérieur d'une 'boîte de calcul parallélépipédique'. Ce n'est que dans un deuxième temps que ce code a servi de noyau à un algorithme plus général de calcul de modes propres de diffusion afin d'établir les figures de dispersion des matériaux étudiés.

C'est la première étape de ce travail qui est maintenant décrite.

1.1.1 Équation à résoudre

Nous souhaitons pouvoir étudier la diffusion dans des microstructure composées :

- de *zones vides* où les sondes diffusent en régime moléculaire avec un coefficient de diffusion D_0
- de *zones pleines imperméables*, où les sondes ne peuvent pas pénétrer
- de *zones poreuses isotropes*, homogénéisables à l'échelle de description de la microstructure du matériau par une loi de Fick, et caractérisées par leur porosité ϕ et leur tortuosité τ .

Pour traiter le problème de la diffusion dans ce système composite, nous prenons comme inconnue la concentration de traceur "à l'intérieur des pores", plutôt que la concentration de traceur "par unité de volume". Ce choix permet en effet d'assurer la continuité des concentrations entre deux zones adjacentes, ce qui simplifiera grandement l'étape de discrétisation du problème. D'une manière générale, avec ce choix d'inconnue, l'équation de diffusion dans un milieu poreux localement isotrope où la porosité et la tortuosité dépendent de la variable d'espace \vec{r} est :

$$\phi(\vec{r}) \frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} \left(D(\vec{r}) \vec{\nabla} C \right) \quad (\text{AII-1})$$

Cette équation est écrite ici au sens des distributions. Le coefficient de diffusion effectif $D(\vec{r})$ est défini à partir de la tortuosité $\tau(\vec{r})$ selon :

$$D(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) \frac{D_0}{\tau(\vec{r})} \quad (\text{AII-2})$$

Dans le cas qui nous intéresse, $\phi(\vec{r})$ et $D(\vec{r})$ sont constants par morceaux :

- Si \vec{r} est en zone vide :

$$\phi(\vec{r}) = 1 \quad D(\vec{r}) = D_0 \quad (\text{AII-3})$$

- Si \vec{r} est en zone poreuse de porosité ϕ et de tortuosité τ :

$$\phi(\vec{r}) = \phi \quad D(\vec{r}) = \phi \frac{D_0}{\tau} \quad (\text{AII-4})$$

- Si \vec{r} est en zone pleine, nous posons par convention :

$$\phi(\vec{r}) = 0 \quad D(\vec{r}) = 0 \quad (\text{AII-5})$$

Nous résolvons l'équation (AII-1) dans tout l'espace. Il peut paraître surprenant de définir une concentration de traceur même dans les zones imperméables. Il ne s'agit en fait que d'une astuce de calcul qui nous permet de retrouver avec la seule équation (AII-1) toutes les équations conventionnelles de diffusion dans un système homogène par morceau. En effet, (AII-1) implique immédiatement, au sens des fonctions, cette fois-ci :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \Delta C \quad \text{dans les zones vides} \quad (\text{AII-6})$$

$$\phi \frac{\partial C}{\partial t} = \phi \frac{D_0}{\tau} \Delta C \quad \text{dans les zones poreuses} \quad (\text{AII-7})$$

D'autre part le fait de supposer C continue interdit tout accident de type 'pic de Dirac' sur le membre de gauche de (AII-1), et donc sur $\text{div}(D(\vec{r})\vec{\nabla}C)$ lui-même, et en particulier aux interfaces entre zones. Ceci impose une "continuité du flux normal" aux interfaces, à savoir que l'on retrouve là encore les équations bien connues :

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla}C = 0 \quad \text{en bord de zone imperméable} \quad (\text{AII-8})$$

$$\vec{n} \cdot (D\vec{\nabla}C_{\text{vide}}) = \vec{n} \cdot \left(\phi \frac{D}{\tau} \vec{\nabla}C_{\text{poreux}} \right) \quad \text{à l'interface zone vide-zone poreuse} \quad (\text{AII-9})$$

Ici, dans chaque équation, \vec{n} est un vecteur normal à l'interface entre zones, et les indices 'vide' et 'poreux' de la dernière équation se réfèrent respectivement à la dérivation dans chacune de ces deux zones.

Il ressort donc finalement que pour traiter le problème de la diffusion, nous n'avons qu'à résoudre au sens des distributions l'équation (AII-1), et que nous assurons ainsi toute la cohérence physique du système.

Le champ de concentration à l'intérieur des zones imperméables n'a aucune signification physique, et il ne doit pas être pris en compte dans les bilans de matière. En outre, dans ces zones, l'équation (AII-1) devient :

$$0 = 0 \quad (\text{AII-10})$$

Le champ de concentration y reste donc indéfini, à ceci près qu'il est néanmoins imposé que les concentrations se raccordent de manière continue avec les autres zones du système étudié.

1.1.2 Construction du maillage et de la base d'éléments finis

Les méthodes les plus simples de résolution numérique de la loi de Fick dans le domaine temporel sont celles dites de différences finies (Crank, 1956). Néanmoins, une faiblesse de ces méthodes est qu'une grande part d'intuition est nécessaire pour transcrire les équations du problème sous forme discrète. Or, dans notre cas, l'écriture des conditions de continuité du flux normal aux interfaces entre zones voisines, laissée à notre charge, n'aurait rien d'intuitif. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers une approche 'éléments finis'. Elle propose en effet un cadre mathématique rigoureux pour l'écriture des équations discrètes où les conditions aux interfaces sont gérées quasi-automatiquement. Cette méthode (Larrourou et Lions, 1994) demande essentiellement deux choses :

- avoir une *description 3D* du découpage en zones du système poreux étudié
- disposer d'une *base de fonctions* -dites 'éléments finis'- sur laquelle le champ de concentrations dans le système peut être décomposé à tout instant de manière approchée.

L'échantillon de matériau que nous considérons a la forme d'un parallélépipède rectangle. Ce parallélépipède est appelé dans la suite 'boite de calcul', car il s'agit du volume à l'intérieur duquel les équations seront résolues. Afin d'en décrire la géométrie interne, nous le découpons en un réseau régulier de petits cubes. Chacun d'entre eux représente une portion de phase vide, pleine, ou poreuse, dont il prend la porosité ainsi que le coefficient de diffusion effectif. Ce type de découpage, somme toute primaire, connaît néanmoins un grand succès depuis plus de dix ans pour la résolution de problèmes d'électromagnétisme dynamique impliquant -tout comme l'équation de diffusion- des opérateurs voisins de l'opérateur Laplacien (Taflove, 1995). C'est pour cela que nous l'appliquons avec confiance à notre système.

Pour construire la base d'éléments finis, nous nous servons par commodité du découpage cubique du réseau poreux. Nous supposons que les arrêtes de la boite de calcul sont parallèles aux trois directions x , y , et z de l'espace. Nous introduisons pour nous repérer un système de coordonnées entières (i, j, k) de sorte que chaque sommet (i, j, k) du réseau ait pour coordonnées réelles $(i\Delta x, j\Delta x, k\Delta x)$ où Δx est le pas du maillage.

Les fonctions de base que nous choisissons sont chacune centrées sur un des noeuds (i, j, k) . La fonction au noeud $(0, 0, 0)$ est définie par :

$$\begin{cases} f_{0,0,0}(x, y, z) = \left(1 - \frac{|x|}{\Delta x}\right) \left(1 - \frac{|y|}{\Delta x}\right) \left(1 - \frac{|z|}{\Delta x}\right) & \text{si } -\Delta x \leq x, y, z \leq \Delta x \\ f_{0,0,0}(x, y, z) = 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{AII-11})$$

Elle a pour support le cube $[-\Delta x, \Delta x]^3$, c'est à dire 8 cubes de maillage adjacents. Elle s'annule sur les bords de ce cube -ce qui fait d'elle une fonction continue-, est strictement positive à l'intérieur et possède un maximum égal à 1 au centre de celui-ci. Les autres fonctions s'en déduisent par translation, selon :

$$f_{i,j,k}(x, y, z) = f_{0,0,0}(x - i\Delta x, y - j\Delta x, z - k\Delta x) \quad (\text{AII-12})$$

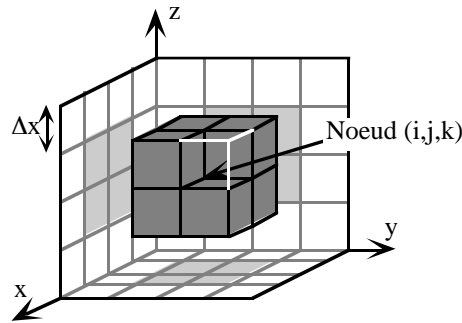


Figure AII-1 : En gris foncé : les 8 cubes qui forment le support de la fonction de base (i,j,k) .
En gris clair : les projections de ces cubes sur les plans xy , yz , et zx .

C'est sur ces fonctions que sera par la suite décomposé le champ de concentration dans la boîte de calcul par :

$$C(x, y, z) \approx \sum_{i,j,k} C_{i,j,k} f_{i,j,k}(x, y, z) \quad (\text{AII-13})$$

où la somme court sur tous les noeuds (i, j, k) du maillage. La manière dont les fonctions $f_{i,j,k}$ ont été construites nous assure la propriété suivante :

$$C(i\Delta x, j\Delta x, k\Delta x) = C_{i,j,k} \quad (\text{AII-14})$$

Les $C_{i,j,k}$ s'interprètent donc comme la valeur de la concentration en chaque noeud du maillage. On peut en outre vérifier que l'on a via la somme (AII-13) de bonnes propriétés d'interpolation entre ces noeuds dans le sens où si tous les $C_{i,j,k}$ sont égaux, alors le champ $C(x, y, z)$ est lui même homogène, et que si les $C_{i,j,k}$ suivent une rampe de la forme :

$$C_{i,j,k} = i\Delta x c_x + j\Delta x c_y + k\Delta x c_z \quad (\text{AII-15})$$

avec c_x , c_y et c_z des constantes, le champ $C(x, y, z)$ est lui même en rampe selon :

$$C(x, y, z) = x c_x + y c_y + z c_z \quad (\text{AII-16})$$

Les fonctions $f_{i,j,k}$ ainsi construites nous assurent enfin, en parfaite cohérence avec le problème à résoudre, d'avoir en permanence un champ de concentration qui ne subisse pas de discontinuité au passage d'une zone à l'autre du maillage.

1.1.3 Discrétisation de la loi de Fick

• Formulation variationnelle et discrétisation spatiale

A ce niveau, nous mettons en oeuvre la décomposition de $C(x, y, z)$ sur la base d'éléments finis, mais nous considérons que les coefficients C_{ijk} restent des fonctions continues du temps. Pour passer à la discrétisation du problème, c'est à dire à la transformation de la loi de Fick (AII-1) en un système d'équations approchées ne

portant plus que sur l'évolution temporelle des C_{ijk} , nous réécrivons (AII-1) sous forme variationnelle. Pour toute fonction test $\psi(\vec{r})$ continue à support compact et dérivable presque partout -et dont le support est inclus dans la boîte de calcul-, (AII-1) implique que :

$$\int_{\vec{r}} \phi(\vec{r}) \frac{\partial C}{\partial t} \psi(\vec{r}) d^3 r = \int_{\vec{r}} \text{div} \left(D(\vec{r}) \vec{\nabla} C \right) \psi(\vec{r}) d^3 r \quad (\text{AII-17})$$

En remaniant le terme de droite à l'aide des formules de Green, et en utilisant le fait que $\psi(\vec{r})$ est nulle aux bords de son support, nous obtenons l'écriture variationnelle de la loi de Fick :

$$\forall \psi \quad \int_{\vec{r}} \phi(\vec{r}) \frac{\partial C}{\partial t} \psi(\vec{r}) d^3 r = - \int_{\vec{r}} D(\vec{r}) \vec{\nabla} C \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) d^3 r \quad (\text{AII-18})$$

Les équations discrétisées du système s'obtiennent en substituant au 'vrai' champ C son expression approchée (AII-13), et en utilisant comme fonctions test les éléments finis eux mêmes :

$\forall i, j, k$

$$\sum_{i \circledast j \circledast k \circledast} \frac{\partial C_{i \circledast j \circledast k \circledast}}{\partial t} \left(\int_{\vec{r}} \phi(\vec{r}) f_{i \circledast j \circledast k \circledast}(\vec{r}) f_{i, j, k}(\vec{r}) d^3 r \right) = - \sum_{i \circledast j \circledast k \circledast} C_{i \circledast j \circledast k \circledast} \left(\int_{\vec{r}} D(\vec{r}) \vec{\nabla} f_{i \circledast j \circledast k \circledast}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} f_{i, j, k}(\vec{r}) d^3 r \right) \quad (\text{AII-19})$$

Nous rappelons que $\phi(\vec{r})$ et $D(\vec{r})$ représentent dans le maillage du système des champs de porosité et de coefficient de diffusion effectif "constants par petits cubes". Nous posons pour simplifier :

$$\alpha_{ijk, i \circledast j \circledast k \circledast} = \int_{\vec{r}} \phi(\vec{r}) f_{ijk}(\vec{r}) f_{i \circledast j \circledast k \circledast}(\vec{r}) d^3 r \quad \text{et} \quad \beta_{ijk, i \circledast j \circledast k \circledast} = \int_{\vec{r}} D(\vec{r}) \vec{\nabla} f_{ijk}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} f_{i \circledast j \circledast k \circledast}(\vec{r}) d^3 r \quad (\text{AII-20})$$

Les coefficients $\alpha_{ijk, i \circledast j \circledast k \circledast}$ et $\beta_{ijk, i \circledast j \circledast k \circledast}$ sont en fait nuls au moins dans deux cas :

- quand (i, j, k) et $(i \circledast j \circledast k \circledast)$ ne sont pas des noeuds voisins, dans le sens où il ne sont pas deux sommets d'un même petit cube, et que les supports de f_{ijk} et $f_{i \circledast j \circledast k \circledast}$ sont donc disjoints.
- quand tous les cubes qui possèdent simultanément (i, j, k) et $(i \circledast j \circledast k \circledast)$ comme sommets sont des cubes 'pleins', c'est à dire des cubes dans lesquels $\phi(\vec{r}) = 0$ et $D(\vec{r}) = 0$.

Le système d'équations discrétisées apparaît ainsi comme un système d'équations différentielles du premier ordre en temps qui couple chaque noeud du maillage à lui même et à ses 26 voisins. Il peut finalement se réécrire selon :

$\forall i, j, k$

$$\sum_{i'', j'', k'' = -1, 0, 1} \frac{\partial C_{i+i'', j+j'', k+k''}}{\partial t} \alpha_{ijk, i+i'', j+j'', k+k''} = - \sum_{i'', j'', k'' = -1, 0, 1} C_{i+i'', j+j'', k+k''} \beta_{ijk, i+i'', j+j'', k+k''} \quad (\text{AII-21})$$

• Condensation de masse

Le but poursuivi dans la résolution numérique de tels systèmes linéaires est de savoir exprimer à tout instant la dérivée temporelle de chaque C_{ijk} en fonction de la données des C_{ijk} dans le reste du maillage. Il semble clair ici que cette opération passe par la résolution du système linéaire discret (AII-21).

Nous devons ici considérer la complexité -au sens informatique du terme- de cette tâche pour une machine. Nos maillages seront de taille N^3 avec N le côté -en petits cubes- de la boîte de calcul. La résolution du système linéaire correspondant demande d'inverser une matrice $N^3 \times N^3$. Typiquement, les méthodes de décomposition de matrice en produit de matrices triangulaires de type Cholevski, demandent, une fois la factorisation réalisée, de l'ordre de $3N^5$ multiplications et $3N^5$ additions (Larroutou et Lions, 1994) pour procéder à l'inversion par une méthode de descente-remontée -nous tenons déjà compte dans cette estimation du fait que la quasi-totalité des coefficients de notre système sont nuls-. Dans un algorithme progressant pas de temps par pas de temps, la factorisation peut être faite une fois pour toute, mais ces $6N^5$ opérations doivent en revanche être répétées à chaque étape.

Une alternative à la résolution du système linéaire est la condensation de masse. Cette pratique courante (Mainguy, 1998) consiste à modifier le membre de gauche du système d'équations de la manière suivante :

On pose pour tout noeud (i, j, k) :

$$\gamma_{ijk} = \sum_{i'', j'', k''=-1,0,1} \alpha_{ijk, i+i'', j+j'', k+k''} = \int_{\vec{r}} \phi(\vec{r}) f_{ijk}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{AII-22})$$

et on transforme (AII-21) en :

$$\forall i, j, k \quad \gamma_{ijk} \frac{\partial C_{ijk}}{\partial t} = - \sum_{i'', j'', k''=-1,0,1} C_{i+i'', j+j'', k+k''} \beta_{ijk, i+i'', j+j'', k+k''} \quad (\text{AII-23})$$

L'opération est brutale, mais il est observé qu'elle n'affecte quasiment pas la précision ultérieure des calculs. Par cette transformation, le système devient explicite, à savoir que nous disposons directement d'une expression de la dérivée temporelle de chaque C_{ijk} sans besoin de résoudre un quelconque système d'équations. L'intégration du nouveau système (AII-23) dans un schéma temporel itératif ne demande alors plus qu'un nombre de l'ordre de $27N^3$ multiplications et $27N^3$ additions par pas de temps.

L'utilisation de la condensation de masse permet ainsi, à pas de temps constant, de réduire le temps d'exécution des calculs d'un facteur 30 pour un maillage $16 \times 16 \times 16$, et d'un facteur 100 pour un maillage $32 \times 32 \times 32$. Le gain en vitesse est évident, et c'est pourquoi nous avons appliqué la condensation de masse à notre système d'équations.

• discrétisation temporelle

Le code de calcul ne traite pas les coefficients C_{ijk} comme des fonctions continues du temps, mais progresse dans le temps avec un pas constant que nous notons Δt . Les C_{ijk} ne sont donc calculés qu'aux dates $n\Delta t$, avec n entier. Nous notons :

$$C_{ijk}^n = C_{ijk}(n\Delta t) \quad (\text{AII-24})$$

Nous approximations les dérivées temporelles des C_{ijk} par des approximations d'ordre 1 aux différences finies selon :

$$\frac{\partial C_{ijk}(n\Delta t)}{\partial t} \approx \frac{C_{ijk}^{n+1} - C_{ijk}^n}{\Delta t} + O(\Delta t) \quad (\text{AII-25})$$

Ce mode de discrétisation a été choisi car il permet, contrairement à des approximations plus précises, de conserver le caractère explicite du schéma numérique. En effet, les équations discrétisées en temps et en espace de notre système deviennent :

$$\forall i, j, k \quad \gamma_{ijk} \frac{C_{ijk}^{n+1} - C_{ijk}^n}{\Delta t} = - \sum_{i'', j'', k''=-1, 0, 1} C_{i+i'', j+j'', k+k''}^n \beta_{ijk, i+i'', j+j'', k+k''} \quad (\text{AII-26})$$

et on voit qu'elles permettent d'obtenir à chaque nouveau pas de temps les coefficients C_{ijk}^{n+1} sans avoir de système d'équation à résoudre.

Il existe cependant des noeuds (i, j, k) pour lesquels le coefficient γ_{ijk} est nul. Il apparaît en considérant l'expression (AII-22), et du fait que les f_{ijk} sont des fonctions positives, qu'il s'agit exclusivement des noeuds dont les 8 cubes adjacents sont tous des cubes 'pleins'. Pour ces noeuds, les coefficients $\beta_{ijk, i+i'', j+j'', k+k''}$ sont également nuls, et l'équation (AII-23) devient : $0 = 0$. Nous retrouvons donc le fait que nous ne disposons pas d'équation d'évolution pour l'intérieur des zones 'pleines'. Afin de supprimer le caractère indéterminé de la concentration en ces noeuds -qui, rappelons le, n'a aucune signification physique- nous imposons arbitrairement pour ceux-ci :

$$C_{ijk}^{n+1} = 0 \quad (\text{AII-27})$$

Pour tous les autres noeuds, (AII-26) peut se mettre sous la forme explicite suivante :

$$\forall i, j, k \quad C_{ijk}^{n+1} = C_{ijk}^n - \frac{\Delta t}{\gamma_{ijk}} \sum_{i'', j'', k''=-1, 0, 1} C_{i+i'', j+j'', k+k''}^n \beta_{ijk, i+i'', j+j'', k+k''} \quad (\text{AII-28})$$

Mise à part quelques menus arrangements en bord de boîte de calcul, ces deux dernières équations ont été programmées telles qu'elles dans notre code numérique.

1.1.4 Stabilité numérique du code

• Seuil de stabilité

Nous avons rendu explicite notre schéma numérique afin de gagner du temps dans l'exécution du code. A maillage fixé, la rapidité des calculs se joue à présent sur le choix du pas de temps. Un phénomène important à prendre en compte à ce niveau est la stabilité numérique du code. Il est en effet connu (Crank, 1956, Bamberger, 1993) que lorsqu'on résout des équations de diffusion par ordinateur avec un schéma explicite, les calculs divergent si le pas de temps est choisi trop grand : les erreurs d'arrondi, au lieu d'être maintenues à un niveau peu significatif, s'amplifient de manière exponentielle au fil des itérations et dépassent rapidement la capacité de la machine.

Ce phénomène est extrêmement brutal. Pour un schéma numérique donné, il existe en fait un seuil Δt_{cfl} très précis tel que :

- si $\Delta t < \Delta t_{cfl}$, les calculs sont stables et généralement d'une précision satisfaisante
- si $\Delta t > \Delta t_{cfl}$, les calculs sont instables et les résultats inexploitable

Δt_{cfl} peut se calculer analytiquement au plan théorique dans quelques cas simples, concernant essentiellement la diffusion dans des milieux homogènes et infinis. Dans un cas comme le notre qui réunit des zones de différentes propriétés dans un volume fini, l'usage est de calculer un seuil pour chaque zone dans le cas infini, et de retenir le seuil le plus contraignant comme estimation du seuil du 'vrai' schéma numérique (Taflove, 1995).

• Calcul explicite du seuil en milieu homogène infini

Nous considérons un milieu homogène de porosité ϕ et de coefficient de diffusion effectif D . Après calcul des coefficients γ_{ijk} et β_{ijk} , nous obtenons comme équations discrétisées :

$\forall i, j, k$

$$C_{ijk}^{n+1} = C_{ijk}^n - \frac{D\Delta t}{\phi\Delta x^2} \left\{ \frac{8}{3} C_{ijk}^n - \frac{2}{12} \left(C_{i+1,j+1,k}^n + C_{i+1,j-1,k}^n + C_{i-1,j+1,k}^n + C_{i-1,j-1,k}^n + C_{i+1,j,k+1}^n + C_{i+1,j,k-1}^n + C_{i-1,j,k+1}^n + C_{i-1,j,k-1}^n + C_{i,j+1,k+1}^n + C_{i,j+1,k-1}^n + C_{i,j-1,k+1}^n + C_{i,j-1,k-1}^n \right) - \frac{1}{12} \left(C_{i+1,j+1,k+1}^n + C_{i+1,j+1,k-1}^n + C_{i+1,j-1,k+1}^n + C_{i+1,j-1,k-1}^n + C_{i-1,j+1,k+1}^n + C_{i-1,j+1,k-1}^n + C_{i-1,j-1,k+1}^n + C_{i-1,j-1,k-1}^n \right) \right\} \quad (\text{AII-29})$$

Nous pouvons remarquer à ce niveau une particularité de notre schéma, à savoir qu'aucun noeud n'est directement couplé à ses premiers voisins. En milieu infini, tout état de concentration peut s'écrire dans le formalisme des transformées de Fourier comme une somme d'ondes planes. Nous nous restreignons donc à l'étude de la stabilité des profils harmoniques. Si au pas de temps n , le profil de concentration est une onde plane de vecteur d'onde \vec{q} selon :

$$\forall i, j, k \quad C_{ijk}^n = e^{i(q_x\Delta x i + q_y\Delta x j + q_z\Delta x k)} \quad (\text{AII-30})$$

alors, avec notre schéma numérique, le profil au pas de temps suivant est encore une onde plane de même vecteur d'onde, mais d'amplitude généralement différente :

$$\forall i, j, k \quad C_{ijk}^{n+1} = A(\vec{q}) e^{i(q_x\Delta x i + q_y\Delta x j + q_z\Delta x k)} \quad (\text{AII-31})$$

Nous avons noté ici le ' i complexe' en caractère gras afin d'éviter toute confusion avec l'indice entier i . $A(\vec{q})$ est un nombre réel appelé 'coefficient d'amplification' qui se calcule aisément à partir des équations discrétisées :

$$A(\vec{q}) = 1 - \frac{D\Delta t}{\phi\Delta x^2} \left\{ \frac{8}{3} - \frac{2}{3} \left(\cos(q_x\Delta x)\cos(q_y\Delta x) + \cos(q_y\Delta x)\cos(q_z\Delta x) \right. \right. \\ \left. \left. + \cos(q_x\Delta x)\cos(q_z\Delta x) + \cos(q_x\Delta x)\cos(q_y\Delta x)\cos(q_z\Delta x) \right) \right\} \quad (\text{AII-32})$$

Les instabilités de schéma numérique apparaissent quand pour au moins un vecteur d'onde, $A(\vec{q})$ dépasse 1 en valeur absolue. La condition de stabilité est donc :

$$\text{pour tout } \vec{q} \quad -1 \leq A(\vec{q}) \leq 1 \quad (\text{AII-33})$$

Une étude de fonction montre que lorsque \vec{q} varie, la somme de produits de \cos entre parenthèses reste bornée entre -2 et 4 . La condition de stabilité devient ainsi :

$$1 - \frac{D\Delta t}{\phi\Delta x^2} \left\{ \frac{8}{3} - \frac{2}{3} \times 4 \right\} \leq 1 \quad \text{et} \quad 1 - \frac{D\Delta t}{\phi\Delta x^2} \left\{ \frac{8}{3} - \frac{2}{3} \times (-2) \right\} \geq -1 \quad (\text{AII-34})$$

Du fait que l'inégalité de gauche est toujours vérifiée, nous en déduisons immédiatement la forme finale de la condition de stabilité de notre schéma numérique :

$$\Delta t \leq \frac{\phi\Delta x^2}{2D} \quad (\text{AII-35})$$

Il est intéressant de comparer cette condition à celle que l'on aurait obtenue en employant un schéma explicite 3D aux différences finies tel que proposé par Crank (1956), à savoir de discrétiser la loi de Fick directement selon :

$$\phi \frac{C_{ijk}^{n+1} - C_{ijk}^n}{\Delta t} = -D \left\{ \frac{6C_{ijk}^n - C_{i+1,j,k}^n - C_{i-1,j,k}^n - C_{i,j+1,k}^n - C_{i,j-1,k}^n - C_{i,j,k+1}^n - C_{i,j,k-1}^n}{\Delta x^2} \right\} \quad (\text{AII-36})$$

La condition de stabilité dans ce dernier schéma est en effet :

$$\Delta t \leq \frac{\phi\Delta x^2}{6D} \quad (\text{AII-37})$$

Du fait que ce schéma aux différences finies utilise à peu près 3 fois moins d'opérations que le notre pour réactualiser C_{ijk}^{n+1} à chaque pas de temps, nous voyons que notre schéma aux éléments finis, bien que de conception plus complexe, est finalement tout aussi rapide que ce schéma 'classique'.

• Pas de temps utilisé

Dans la suite, il est fait deux types d'utilisations du code de calcul. La première est une simple résolution de la loi de Fick, et nous prenons pour cela :

$$\Delta t = 0.9\Delta t_{cfl}^{min} \quad (\text{AII-38})$$

avec Δt_{cfl}^{min} le seuil le plus restrictif obtenu en calculant les seuils de stabilité dans chaque zone. Le coefficient 0.9 est un coefficient -arbitraire- de 'prudence' qui tient compte du fait que Δt_{cfl}^{min} n'est qu'une estimation approchée du seuil du système réel.

La deuxième est une mise en oeuvre du code dans un algorithme de recherche de modes propres. Pour des raisons purement numériques -autres que des problèmes de stabilité- que nous exposerons bientôt, le pas de temps utilisé devra être pris plus faible:

$$\Delta t = 0.5 \Delta t_{cfl}^{min} \quad (\text{AII-39})$$

1.1.5 Dispersion numérique et précision du schéma

La précision du schéma numérique aux éléments finis est maintenant examinée, puis comparée à celle du schéma aux différences finies explicite qui a déjà servi de référence au paragraphe précédent.

• Schéma aux éléments finis

On reprend, pour le schéma aux éléments finis, l'expression (AII-32) du coefficient d'amplification $A(\vec{q})$ pour une onde plane diffusant en milieu homogène. Il est ici appelé coefficient d'amplification 'numérique' et noté $A_{num}(\vec{q})$:

$$A_{num}(\vec{q}) = 1 - \frac{D\Delta t}{\phi\Delta x^2} \left\{ \frac{8}{3} - \frac{2}{3} \left(\cos(q_x\Delta x)\cos(q_y\Delta x) + \cos(q_y\Delta x)\cos(q_z\Delta x) \right. \right. \\ \left. \left. + \cos(q_x\Delta x)\cos(q_z\Delta x) + \cos(q_x\Delta x)\cos(q_y\Delta x)\cos(q_z\Delta x) \right) \right\} \quad (\text{AII-40})$$

Si par ailleurs, on résout de manière exacte le problème de la diffusion d'une onde plane pendant un intervalle de temps Δt , on trouve un coefficient d'amplification 'théorique' :

$$A_{th}(\vec{q}) = e^{-\frac{D}{\phi}q^2\Delta t} \quad (\text{AII-41})$$

La précision de notre schéma numérique se discute directement en comparant $A_{num}(\vec{q})$ et $A_{th}(\vec{q})$. $A_{num}(\vec{q})$ n'est visiblement pas une fonction isotrope, et nous restreignons en pratique son étude aux trois directions de l'espace [100], [110] et [111]. La comparaison s'effectue ainsi entre $A_{th}(\vec{q})$ et $A_{num}(q\vec{u})$, où les coordonnées du vecteur unitaire \vec{u} prennent tour à tour les valeurs :

$$(1, 0, 0), \quad \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0\right) \text{ et } \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}\right) \quad (\text{AII-42})$$

Nous imposons nos choix de pas de temps $\Delta t = 0.9 \frac{\phi\Delta x^2}{2D}$ et $\Delta t = 0.5 \frac{\phi\Delta x^2}{2D}$. $A_{num}(\vec{q})$ et $A_{th}(\vec{q})$ ne sont alors plus fonction que du vecteur sans dimension $\vec{q}\Delta x$. Ils sont calculés dans les deux figures suivantes. Le phénomène de repliement de spectre dû à l'échantillonnage du champ de concentrations sur une grille discrète fait que nous

pouvons restreindre les valeurs de q sondées à $[0, \pi/\Delta x]$ dans la direction $[100]$, à $[0, \pi\sqrt{2}/\Delta x]$ dans la direction $[110]$, et à $[0, \pi\sqrt{3}/\Delta x]$ dans la direction $[111]$.

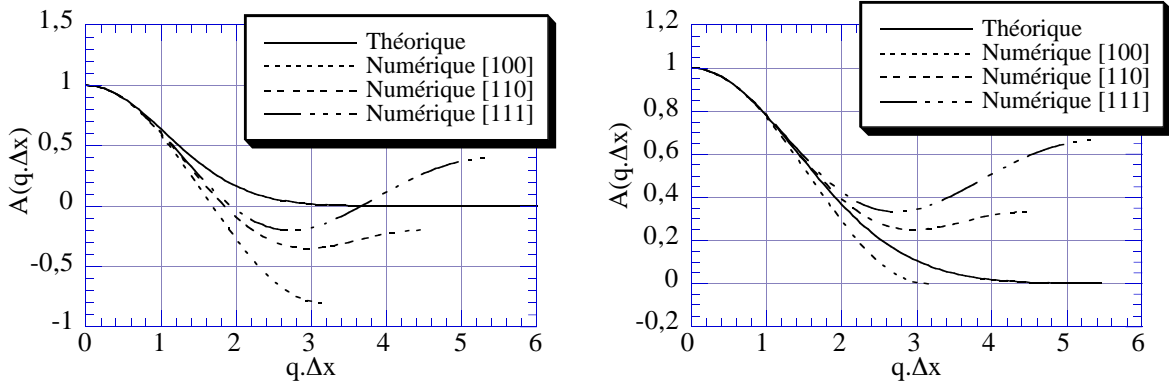


Figure AII-2 : Schéma aux éléments finis : comparaison des coefficients d'amplification théoriques et numériques pour un facteur de prudence de 0.9 (à gauche) et de 0.5 (à droite)

La courbe théorique et le faisceau de courbes numériques ne coïncident que dans une faible zone que l'on peut estimer à $0 \leq q \leq 1/\Delta x$ pour un facteur de prudence de 0.9, et un peu plus large pour un facteur de prudence de 0.5. Une manière plus précise d'observer cette zone de concordance est d'utiliser les courbes de dispersion, c'est à dire les courbes définies -quand $A(\vec{q})$ est positif- par :

$$\Lambda(\vec{q}) = -\frac{1}{\Delta t} \ln(A(\vec{q})) \quad (\text{AII-43})$$

Dans le cas exact nous retrouvons la 'parabole de Fick' :

$$\Lambda_{th}(\vec{q}) = -\frac{D}{\phi} q^2 \quad (\text{AII-44})$$

Dans le cas numérique, nous pouvons écrire :

$$\Lambda_{num}(\vec{q}) = -\frac{D_{num}(\vec{q})}{\phi} q^2 \quad (\text{AII-45})$$

avec $D_{num}(\vec{q})$ le coefficient de diffusion 'vu' numériquement par la sinusoïde de vecteur d'onde \vec{q} . Le rapport $\Lambda_{num}(\vec{q})/\Lambda_{th}(\vec{q})$ fournit directement le rapport des coefficients de diffusion numériques et théoriques. Nous l'observons dans la figure suivante, où nous précisons qu'un accord parfait se traduit par un rapport de 1.

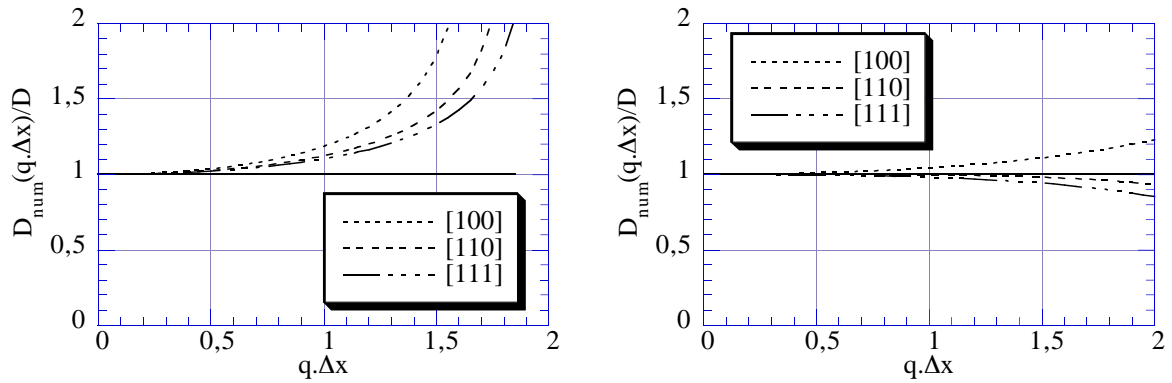


Figure AII-3 : Schéma aux éléments finis : coefficients de diffusion numériques pour un facteur de prudence de 0.9 (à gauche) et de 0.5 (à droite) dans les 3 directions d'espace [100], [110] et [111]

Ces nouvelles courbes permettent ici plus facilement de chiffrer une zone d'accord à 20% près sur le coefficient de diffusion :

- $0 \leq q \leq 1/\Delta x$ pour un facteur de prudence de 0.9
- $0 \leq q \leq 1.5/\Delta x$ pour un facteur de prudence de 0.5

D'une manière imagée, c'est dans cette zone que nos calculs seront précis. Il apparaît donc que la précision du schéma numérique ne dépend pas seulement du pas de maillage Δx , mais également du pas de temps. Néanmoins, l'idée que baisser le pas de temps rend le code plus précis est en général fautive, comme le montrent les courbes ci-dessous, obtenues pour un facteur de prudence de 0.3. En outre, il ne faut pas oublier que le bon choix d'un pas de temps doit résulter d'un compromis entre les deux aspects -précision et rapidité- du calcul.

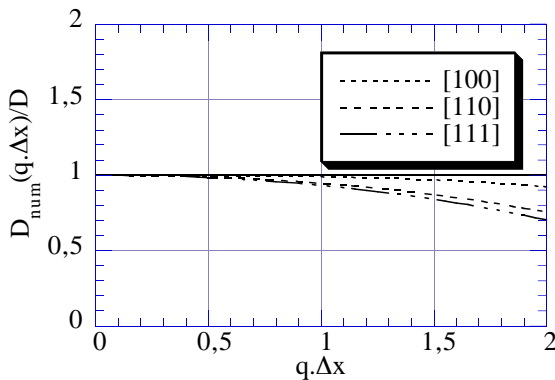


Figure AII-4 : Schéma aux éléments finis : coefficients de diffusion numériques pour un facteur de prudence de 0.3 dans les 3 directions d'espace [100], [110] et [111]. Le désaccord pour $q.\Delta x=2$ atteint les 30%, soit une valeur légèrement supérieure à celle observée pour un facteur de prudence de 0.5.

• Schéma explicite aux différences finies

Afin de juger de la 'qualité' de notre code, nous calculons ci-dessous à titre de comparaison les caractéristiques du schéma explicite aux différences finies pour un facteur de prudence de 0.9, c'est à dire, un pas de temps $\Delta t = 0.9 \frac{\phi \Delta x^2}{6D}$.

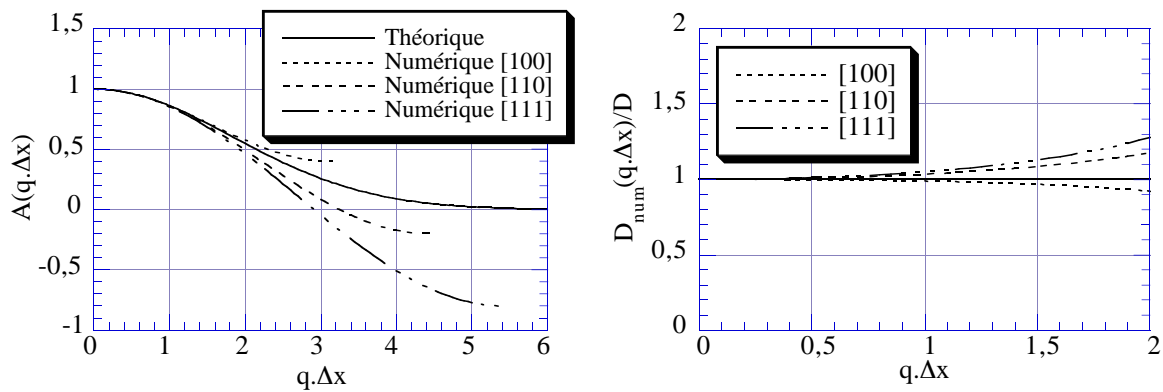


Figure AII-5 : Schéma aux différences finies explicite : coefficients d'amplification numériques et théorique (à gauche), et coefficients de diffusion numériques réduits (à droite) pour un facteur de prudence de 0.9 et pour les 3 directions d'espace [100], [110] et [111].

Le domaine de concordance à 20% près des coefficients de diffusion s'étend ici à $0 \leq q \leq 1.5 / \Delta x$. Il est aussi large que pour le schéma aux éléments finis quand le facteur de prudence est pris à 0.5. Dans cette comparaison, notre schéma et le schéma explicite aux différences finies ont donc une précision comparable.

Il est clair que prendre un facteur de prudence de 0.9 dans notre code dégrade la précision des calculs par rapport au 'standard' que représente la méthode des différences finies. Nous allons néanmoins voir à présent sur quelques tests que ce choix suffit à assurer une précision tout à fait satisfaisante pour nos applications, tout en permettant d'utiliser le code de calcul au maximum de sa vitesse.

1.2 Tests du code de résolution de la loi de Fick

1.2.1 L'expérience d'invasion de traceur

Le code de calcul a été adapté de sorte à simuler une expérience d'invasion du matériau par un traceur.

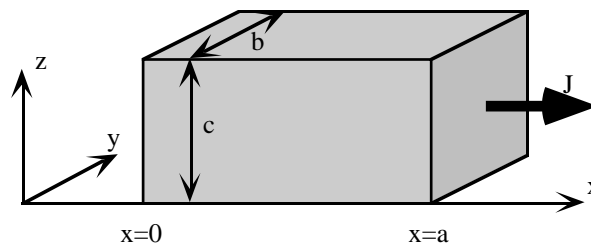


Figure AII-6 : Mise en oeuvre de la boite de calcul dans l'expérience d'invasion de traceur.

La boîte de calcul est de dimensions 'réelles' $a \times b \times c$. Nous imposons les conditions aux limites périodiques suivantes :

$$\begin{cases} C(x, y = 0, z, t > 0) = C(x, y = b, z, t > 0) \\ C(x, y, z = 0, t > 0) = C(x, y, z = c, t > 0) \end{cases} \quad (\text{AII-46})$$

A $t = 0$ le champ de concentration dans le matériau est initialisé à 0. Les faces gauche et droite de l'échantillon sont alors soumises aux contraintes :

$$\begin{cases} C(x = 0, y, z, t > 0) = 1 \\ C(x = a, y, z, t > 0) = 0 \end{cases} \quad (\text{AII-47})$$

Ceci correspond physiquement à mettre en contact l'échantillon avec un réservoir de traceur à gauche, et avec un milieu dépourvu de traceur à droite. Nous suivons au cours du temps sur la face de droite le flux moyen de traceur par unité de surface :

$$J(t) = -\frac{1}{bc} \int_{y=0}^b \int_{z=0}^c D(a, y, z) \cdot \frac{\partial C}{\partial x}(x = a, y, z, t) dy dz \quad (\text{AII-48})$$

1.2.2 Calcul de coefficients de diffusion effectifs

Dans l'expérience d'invasion, le flux $J(t)$, partant de 0 à $t = 0$, augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre :

$$J(\infty) = D_{eff} \frac{C(x = 0) - C(x = a)}{a} = \frac{D_{eff}}{a} \quad (\text{AII-49})$$

où D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif de la boîte de calcul dans la direction x . Nous avons vérifié dans quelques cas simples qu'en simulant le processus d'invasion à des temps suffisamment longs pour que $J(t)$ n'évolue plus, nous obtenions numériquement pour D_{eff} les valeurs attendues.

• Matériaux en parallèle

Le maillage simulé est un multicouches dans la direction y . Ci dessous, ses dimensions sont données en mailles. Il fait 7 mailles d'épaisseur en z . Le pas de maillage utilisé est $\Delta x = \frac{1}{8}$.

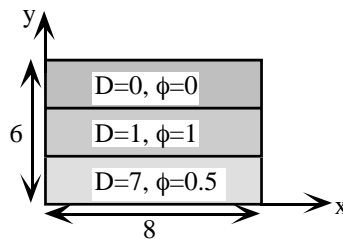


Figure AII-7 : Maillage multicouches en parallèle utilisé dans le test.

Ici, le coefficient de diffusion effectif peut se calculer par simple moyenne des coefficients de diffusion de chaque constituant :

$$D_{eff} = \frac{0 + 7 + 1}{3} = 2.66666... \quad (\text{AII-50})$$

Le code de calcul trouve la valeur très proche de 2.66657.

• **Matériaux en série**

Nous gardons la même taille de maillage, mais nous modifions sa vue de dessus selon :

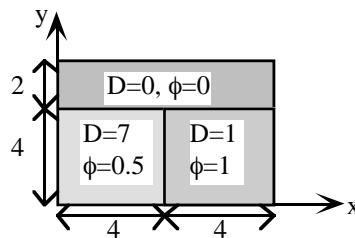


Figure AII-8 : Maillage modifié utilisé dans le test.

L'expression théorique du coefficient de diffusion effectif fait maintenant intervenir la moyenne harmonique des coefficients de diffusion des 2 phases conductrices :

$$D_{eff} = \frac{0 + 2 \left(\frac{0.5}{7} + \frac{0.5}{1} \right)^{-1}}{3} = 1.166666... \quad (\text{AII-51})$$

Là encore, la valeur trouvée par le code de calcul est très proche : 1.16651

• **Remarque**

Ces cas tests ont été choisis car ils possèdent pour D_{eff} une solution analytique exacte. Ils présentent néanmoins le 'défaut' que le champ de concentration dans la limite des temps longs peut s'exprimer de manière exacte sur la base d'éléments finis. Le fait de trouver ici des valeurs très proches de la réalité apporte un élément de validation à la conception du code, mais ne permet donc pas encore de conclure quant à sa précision.

1.2.3 Régimes transitoires

Les tests qui suivent sont destinés à vérifier la précision du code en 'régime dynamique'. Nous simulons des invasions de traceur, mais en nous intéressant à l'évolution de $J(t)$ au cours du temps.

• boîte vide

Le maillage utilisé est le suivant, où les dimensions y sont données en mailles. La boîte de calcul est constituée d'une unique phase homogène dont la porosité et le coefficient de diffusion sont égaux à 1.

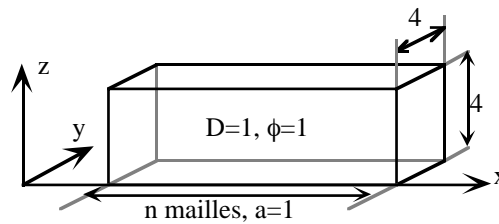


Figure AII-9 : Boîte de calcul vide utilisée dans le test de simulation de régime transitoire.

Le pas de maillage est ajusté de sorte à ce que la longueur de la boîte de calcul dans la direction x soit égale à 1. Nous pouvons calculer au plan théorique une expression analytique pour $J(t)$ en nous inspirant des méthodes de Crank (1956) :

$$J(t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{(2n+1)^2}{4t}} \quad (\text{AII-52})$$

Cette somme est un développement 'aux temps courts', à savoir que si elle est tronquée à ses quelques premiers termes, elle est d'autant plus précise que t est petit. Les simulations ont eu lieu pour différentes valeurs de pas du maillage. Nous avons pris $\Delta x = \frac{1}{n}$ avec $n = 16, 32, 64, 128$. Les flux obtenus sont comparés au flux théorique dans la figure AII-10 ci-après.

Il est quasiment impossible de distinguer les différentes courbes sur la figure de gauche, et seul un zoom sur les tout premiers temps de simulation permet à droite d'observer le phénomène de convergence du code vers la solution exacte lorsque le maillage est raffiné. Ceci montre que le phénomène de convergence est extrêmement rapide et que le code de calcul présente une précision tout à fait satisfaisante, même pour des maillages relativement grossiers.

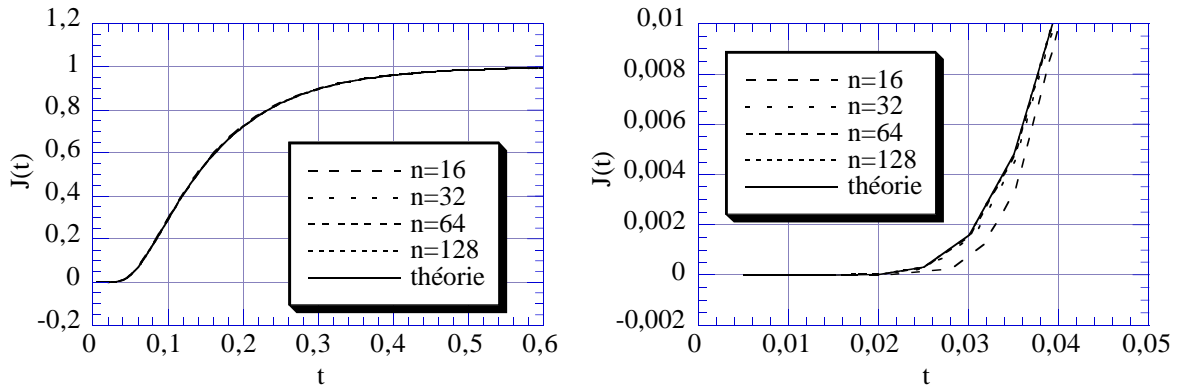


Figure AII-10 : Simulation de régime transitoire dans le boîte vide. Comparaison théorie-calculs numériques. La figure de droite est un zoom aux temps courts sur la figure de gauche.

• tube en spirale

Ce dernier cas, contrairement au cas précédent, teste la diffusion dans quasiment toutes les directions de l'espace. Le motif contenu dans la boîte est un tuyau enroulé en spirale. Le tuyau est creux, de porosité et de coefficient de diffusion égaux à 1, et le reste de la boîte est imperméable. La boîte de calcul est un cube de côté 1 maillé à raison de 64 mailles par côté. Le tuyau fait 10 mailles de diamètre, la spirale 50 mailles de diamètre et 32 mailles de haut.

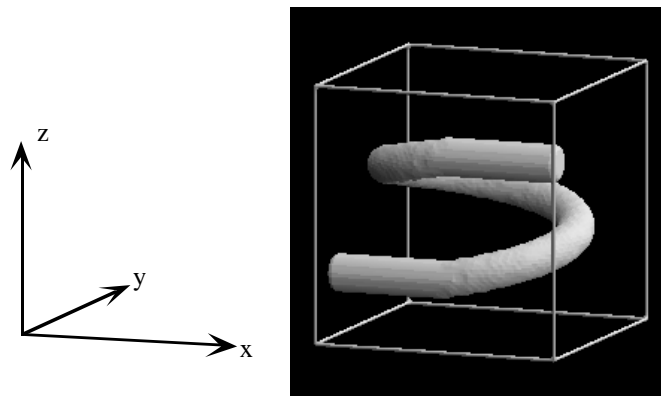


Figure AII-11 : Représentation tridimensionnelle de l'intérieur de la boîte de calcul. Le procédé de synthèse d'image utilisé a tendance à lisser les objets et ne permet pas de faire apparaître les petits cubes du maillage.

Nous ne connaissons pas d'expression analytique pour $J(t)$ dans cette configuration. Néanmoins, le diamètre du tube est petit devant celui de la spirale, et notre système doit donc avoir une réponse proche de celle d'un système où le tuyau aurait été complètement déroulé, à savoir :

$$J(t) \approx \frac{\text{Section du tuyau}}{\text{Longueur du tuyau}} \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi t \ominus}} e^{-\frac{(2n+1)^2}{4t \ominus}} \quad \text{avec} \quad t \ominus = \frac{t}{(\text{Longueur du tuyau})^2} \quad (\text{AII-53})$$

Les deux réponses sont comparées sur la figure ci-dessous :

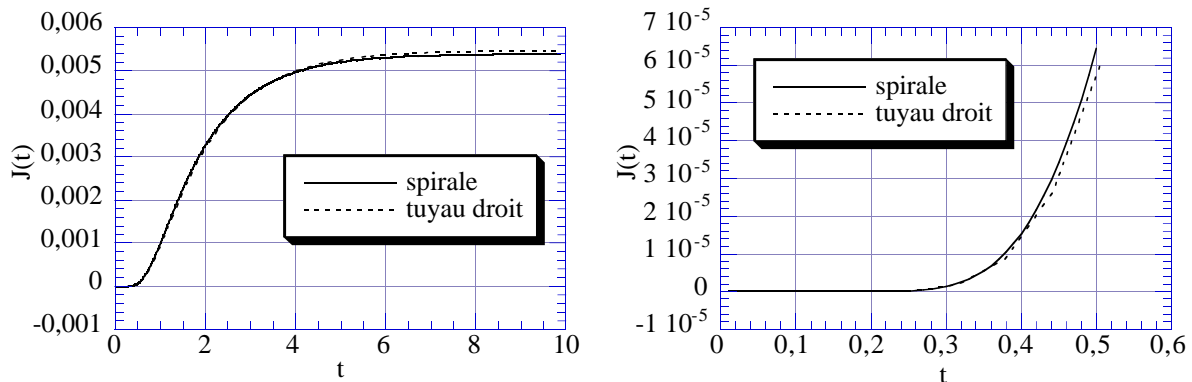


Figure AII-12 : Simulation de régime transitoire dans le tube en spirale. Comparaison théorie-calculs numériques. La figure de droite est un zoom aux temps courts sur la figure de gauche.

Le résultat numérique et son expression théorique approchée sont en excellent accord sur plus de 3 décades en $J(t)$. Les imperfections qui subsistent sont sans doute à attribuer de manière partagée à l'approximation géométrique qui est à la base de l'estimation théorique, et à la difficulté de prendre en compte une géométrie tout en courbures dans un maillage en petits cubes.

1.2.4 Conclusion

L'ensemble des tests qui viennent d'être présentés nous ont permis de valider le code 3D de résolution de la loi de Fick. Les simulations apparaissent d'une précision satisfaisante, et ce, sans besoin de raffiner à outrance le maillage et le pas de temps.

2. Calcul des figures de dispersion périodiques

Nous présentons à présent le code que nous avons développé pour calculer les modes propres de diffusion dans un milieu poreux périodique. Dans un premiers temps, nous occultons l'aspect 'discrétisation' pour nous concentrer sur les grands principes de la méthode. Ce n'est que dans un deuxième temps que nous exposons plus en détail les difficultés numériques auxquelles nous avons été confrontés.

2.1 Propriétés des ondes de Bloch : compléments

Nous faisons état ici de propriétés des ondes de Bloch qui ont été implicitement utilisées au chapitre II.

Nous rappelons que nous étudions la diffusion dans un matériau poreux périodique de périodicités a , b et c dans les trois directions x , y et z respectivement. Les ondes de Bloch possèdent, même quand elles ne sont pas des états propres de diffusion, certaines propriétés remarquables qui sont à la base de l'algorithme de calcul de modes propres développé par la suite.

Afin de simplifier l'exposé qui suit, nous réadoptons une description 'continue et exacte' du milieu poreux :

- Nous considérons que le matériau n'est constitué que de matière et de 'trous', dans lesquels s'applique la loi de Fick microscopique 'standard' à coefficient de diffusion uniforme :

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \Delta C & \text{dans les pores} \\ \vec{n} \cdot \vec{\nabla} C = 0 & \text{à l'interface} \end{cases} \quad (\text{AII-54})$$

- Nous ne considérons pas les problèmes de discrétisation : les champs de concentration sont des fonctions continues des variables d'espace \vec{r} et de temps t , et sont uniquement définis dans l'espace poral V_p .

• Décomposition sur la base de modes propres et stabilité par diffusion

Considérons un vecteur d'onde \vec{q} de la première zone de Brillouin $\left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right] \times \left[-\frac{\pi}{b}, \frac{\pi}{b}\right] \times \left[-\frac{\pi}{c}, \frac{\pi}{c}\right]$, et une onde de Bloch associée :

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} u(\vec{r}) \quad \vec{r} \in V_p \quad (\text{AII-55})$$

où $u(\vec{r})$ est une fonction qui possède les mêmes périodicités que le matériau. $\varphi(\vec{r})$ se décompose sur la base des modes propres $\varphi_{\vec{q},n}(\vec{r})$ de diffusion selon (cf. chapitre I) :

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n \varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) = e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n u_{\vec{q},n}(\vec{r}) \quad (\text{AII-56})$$

où nous rappelons que $u_{\vec{q},n}(\vec{r})$ est la partie périodique des modes propres, et où :

$$\alpha_n = \left\langle \varphi_{\vec{q},n}^*(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r} \in V_p} \quad (\text{AII-57})$$

Un point important est que cette décomposition ne fait intervenir que les états propres indexés par le vecteur d'onde \vec{q} . On en déduit que si $\varphi(\vec{r})$ est injectée à $t = 0$ comme état initial dans la loi de Fick, alors elle évolue au cours du temps selon :

$$\varphi(\vec{r}, t > 0) = e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \left(\sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n u_{\vec{q},n}(\vec{r}) e^{-\lambda_{\vec{q},n} D_0 t} \right) \quad (\text{AII-58})$$

où les $\lambda_{\vec{q},n}$ sont les valeurs propres associées aux $\varphi_{\vec{q},n}(\vec{r})$. $\varphi(\vec{r}, t)$ reste donc à tout instant une somme d'ondes de Bloch de même vecteur d'onde \vec{q} , et est donc elle-même une onde de Bloch de vecteur \vec{q} à tous temps.

• **Restriction à une maille élémentaire du matériau**

Toute onde de Bloch relative à un vecteur d'onde donné \vec{q} vérifie :

$$\varphi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} \varphi(\vec{r}) \quad (\text{AII-59})$$

où \vec{R} est un vecteur du réseau de Bravais, c'est à dire un vecteur de coordonnées $(n_x a, n_y b, n_z c)$ avec n_x , n_y et n_z des nombres entiers. Le réciproque est également vraie, à savoir que si une fonction possède la propriété ci-dessus, alors elle peut être considérée comme une onde de Bloch de vecteur \vec{q} . Cette propriété fait qu'une onde de Bloch est entièrement définie par son vecteur d'onde et par la donnée de ses valeurs dans la maille élémentaire $[0, a] \times [0, b] \times [0, c]$.

L'étude des ondes relatives à un vecteur \vec{q} donné peut donc être restreinte à cette seule maille élémentaire, pour peu que nous imposions sur celle-ci les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} \varphi(a, y, z) = e^{iq_x a} \varphi(0, y, z) \\ \varphi(x, b, z) = e^{iq_y b} \varphi(x, 0, z) \\ \varphi(x, y, c) = e^{iq_z c} \varphi(x, y, 0) \end{cases} \quad (\text{AII-60})$$

En particulier, il est possible d'écrire dans la maille élémentaire l'orthonormalité des états propres indexés par \vec{q} , selon :

$$\frac{1}{V_p^{maille}} \int_{\vec{r} \in V_p^{maille}} \varphi_{\vec{q},n}^*(\vec{r}) \varphi_{\vec{q},m}(\vec{r}) d^3 r = \delta_{n,m} \quad (\text{AII-61})$$

où V_p^{maille} représente le volume poreux dans la maille élémentaire.

De même, les coefficients de décomposition de toute onde de Bloch $\varphi(\vec{r})$ sur la base des $\varphi_{\vec{q},n}(\vec{r})$ se calculent selon :

$$\alpha_n = \frac{1}{V_p^{maille}} \int_{\vec{r} \in V_p^{maille}} \varphi_{\vec{q},n}^*(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) d^3 r \quad (\text{AII-62})$$

Enfin, pour calculer l'évolution par diffusion d'une onde de Bloch $\varphi(\vec{r})$, il suffit de résoudre la loi de Fick dans la maille élémentaire avec les conditions aux limites ci-dessus, puis de prolonger $\varphi(\vec{r}, t > 0)$ à tout l'espace à l'aide de la relation (AII-59).

2.2 Algorithme de calcul des modes propres : rappel

Le principe du calcul des modes propres par la méthode classique de 'diffusion-projection' a été exposé au chapitre II. Nous nous contentons ici d'en rappeler les grandes lignes dans la représentation graphique ci-après.

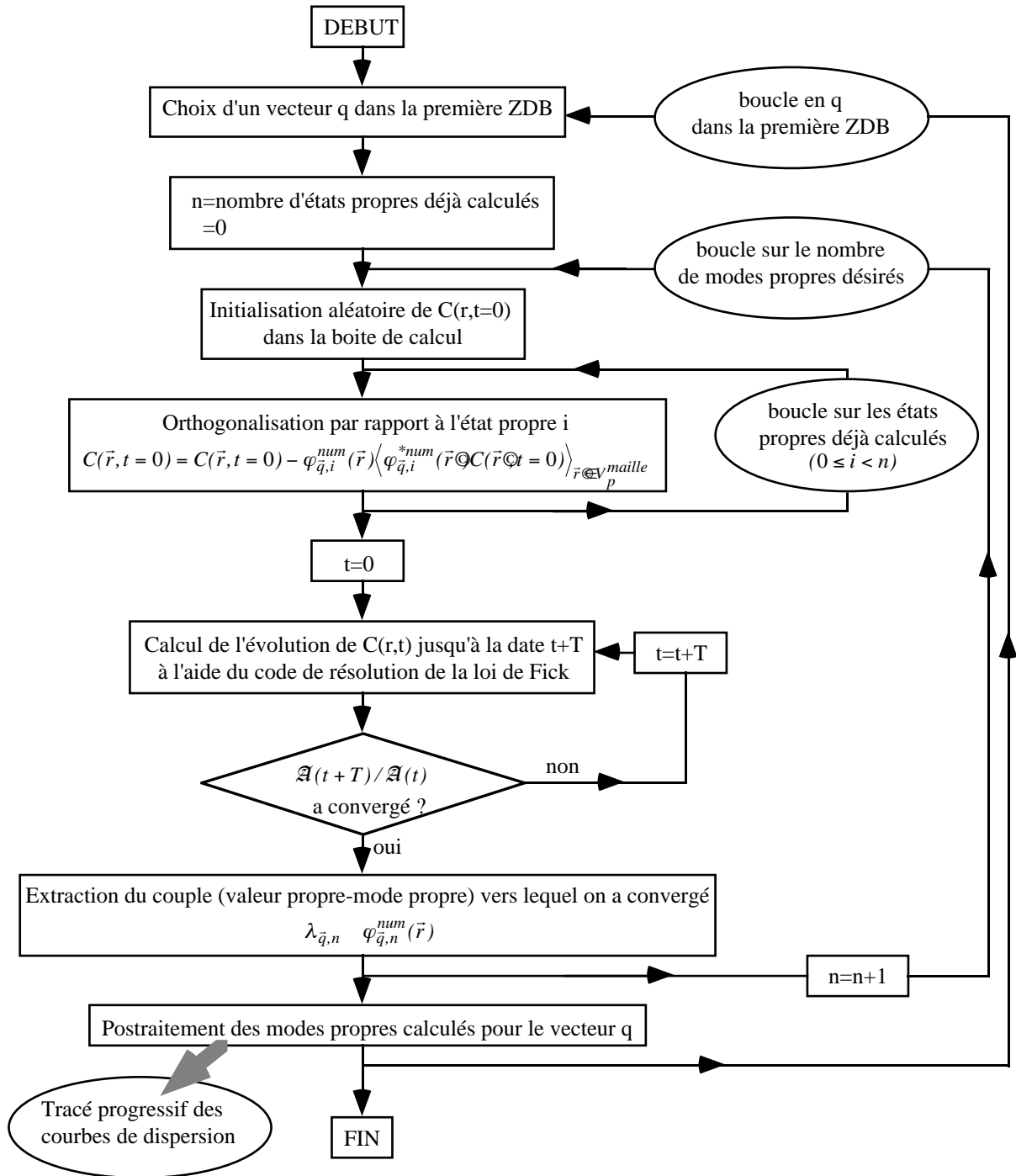


Figure AII-13 : Principe de l'algorithme de calcul d'une base orthonormale de modes propres de diffusion en milieu périodique

Nous rappelons juste, en faisant l'hypothèse d'un milieu exclusivement constitué de zones imperméables et de zones complètement creuses, que l'étape essentielle est de faire diffuser un profil de concentration $C(\vec{r}, t)$ initialement tiré au hasard dans le volume poreux V_p^{maille} de la boîte de calcul, et de suivre au cours du temps sa norme quadratique :

$$A(t) = \frac{1}{V_p^{maille}} \int_{\vec{r} \in V_p^{maille}} |C(\vec{r}, t)|^2 d^3r \quad (\text{AII-63})$$

2.3 Considérations d'ordre pratique et numérique

La vision 'continue et exacte' du matériau poreux utilisée au chapitre II nous permet de simplifier l'exposé de l'algorithme d'extraction des modes propres. Elle s'éloigne cependant de notre véritable cadre de calcul sur au moins trois points :

- Elle suppose que le matériau n'est constitué que de matière et de trous, alors qu'en pratique, nous introduisons également des zones poreuses homogénéisées -nous qualifierons cette description de semi-homogénéisée-. En outre, nos champs de concentration ne se restreignent pas au seul réseau poreux mais sont définis dans tout l'espace, et l'équation de diffusion que nous avons à résoudre n'est pas la loi de Fick avec flux nul aux interfaces, mais :

$$\phi(\vec{r}) \frac{\partial C}{\partial t} = \text{div} \left(D(\vec{r}) \vec{\nabla} C \right) \quad (\text{AII-64})$$

- Elle manipule des champs de concentration qui dépendent continûment des variables d'espace \vec{r} et de temps t , alors que numériquement, nous utilisons un nombre fini de coefficients complexes C_{ijk} calculés à des temps discrets $n\Delta t$.

- Elle suppose enfin que nous savons faire des calculs infiniment précis, alors qu'au plan informatique, toute opération est nécessairement entachée d'erreurs d'arrondis.

Nous traitons ici de ces trois difficultés, en décrivant le cas échéant les adaptations algorithmiques et/ou théoriques qu'elles ont impliquées.

2.3.1 Passage du modèle exact au modèle semi-homogénéisé

Dans l'approche semi-homogénéisée, la définition des modes propres $\varphi_{\vec{q}, n}(\vec{r})$ et l'écriture de leur condition d'orthonormalisation doivent intégrer le fait que le coefficient de diffusion et la porosité sont des champs de valeurs qui dépendent de la variable d'espace \vec{r} . L'adaptation du cas 'continu et exact' est ici assez immédiate, et nous obtenons :

- Pour la définition du mode propre :

$$-\lambda_{\vec{q}, n} D_0 \phi(\vec{r}) \varphi_{\vec{q}, n}(\vec{r}) = \text{div} \left(D(\vec{r}) \vec{\nabla} \varphi_{\vec{q}, n}(\vec{r}) \right) \quad \vec{r} \in V^{maille} \quad (\text{AII-65})$$

- Pour la condition d'orthonormalisation :

$$\left(\int_{\vec{r} \in V^{maille}} \phi(\vec{r}) \varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) \varphi_{\vec{q},m}(\vec{r}) d^3r \right) / \left(\int_{\vec{r} \in V^{maille}} \phi(\vec{r}) d^3r \right) = \delta_{n,m} \quad (\text{AII-66})$$

V^{maille} représente tout l'espace de la boîte de calcul, et les modes propres indexés par le vecteur \vec{q} sont toujours assujettis aux conditions de bord de boîte (AII-60).

De même, la décomposition d'une onde de Bloch $C(\vec{r})$ en somme de modes propres de même vecteur d'onde \vec{q} :

$$C(\vec{r}) = \sum_{n=0}^{+\infty} \alpha_n \varphi_{\vec{q},n}(\vec{r}) \quad (\text{AII-67})$$

demande désormais à ce que les α_n soient calculés selon le nouveau produit scalaire :

$$\alpha_n = \left(\int_{\vec{r} \in V^{maille}} \phi(\vec{r}) \varphi_{\vec{q},n}^*(\vec{r}) C(\vec{r}) d^3r \right) / \left(\int_{\vec{r} \in V^{maille}} \phi(\vec{r}) d^3r \right) \quad (\text{AII-68})$$

2.3.2 Adéquation modes propres continus / modes propres discrets

Ce deuxième point est le plus délicat. Notre travail repose en effet sur l'existence -pour le modèle continu- de modes propres de diffusion, orthogonaux au sens du produit scalaire (AII-66), et à valeur propre réelle positive. Néanmoins, une fois discrétisée, la loi de Fick étudiée se transforme en un système d'équations sur les C_{ijk}^n . Or, c'est sur ce dernier système qu'est appelé à travailler l'algorithme d'extraction des modes propres. Il convient donc de se poser les questions suivantes :

- Le système d'équations discrètes possède-t-il des modes propres ?
- Sont-ils à valeur propre réelle positive ?
- Sont-ils orthogonaux au sens d'un produit scalaire ? Si oui, lequel ?

Il faut enfin vérifier si les modes propres numériques et leur produit scalaire peuvent être vus comme des versions discrètes des 'vrais' modes propres continus et de leur produit scalaire (AII-66).

• Symétrie du système d'équations discrètes

Pour commencer, nous revenons aux équations discrétisées, et nous montrons qu'elles possèdent certaines propriétés de symétrie. En ce qui concerne les noeuds intérieurs à la boîte de calcul -c'est à dire, les noeuds qui ne se trouvent pas sur un des bords de cette boîte-, ces équations s'écrivent :

$$\gamma_{ijk} \frac{C_{ijk}^{n+1} - C_{ijk}^n}{\Delta t} = - \sum_{i'',j'',k''=-1,0,1} C_{i+i'',j+j'',k+k''}^n \beta_{ijk,i+i'',j+j'',k+k''} \quad (\text{AII-69})$$

si le noeud (i, j, k) est en contact avec une zone vide ou poreuse du maillage, et

$$C_{ijk}^n = 0 \quad (\text{AII-70})$$

si le noeud (i, j, k) est noyé dans une zone pleine. Le point important est que si nous revenons à la définition des coefficients de couplage $\beta_{ijk,i+i'',j+j'',k+k''}$ il apparaît que ceux-ci sont réels et symétriques dans le sens où :

$$\beta_{ijk,i+i'',j+j'',k+k''} = \beta_{i+i'',j+j'',k+k'',ijk} \quad (\text{AII-71})$$

Les noeuds situés sur les bords doivent être traités à part. En effet, un vecteur \vec{q} ayant été choisi, la discrétisation des conditions aux limites :

$$\begin{cases} \varphi(a, y, z) = e^{iq_x a} \varphi(0, y, z) \\ \varphi(x, b, z) = e^{iq_y b} \varphi(x, 0, z) \\ \varphi(x, y, c) = e^{iq_z c} \varphi(x, y, 0) \end{cases} \quad (\text{AII-60})$$

engendre des couplages entre noeuds de faces opposées. Les coefficients de couplage entre ces noeuds restent néanmoins symétriques par conjugaison complexe. Considérons par exemple un noeud situé sur la face $x = 0$ de la boîte de calcul -c'est à dire un noeud de coordonnées $(0, j, k)$ -, mais éloigné des arêtes de cette face. Pour ce noeud, tout se passe comme si nous avions propagé de manière périodique à tout l'espace le maillage de la boîte de calcul, et 'étendu en onde de Bloch' le champ discret de concentrations à ce maillage infini à l'aide de la relation :

$$C(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} C(\vec{r}) \quad (\text{AII-72})$$

où \vec{r} et \vec{R} sont des vecteurs quelconques de la boîte de calcul et du réseau de Bravais du matériau respectivement. L'équation d'évolution discrète pour ce noeud est donc :

$$\begin{aligned} \gamma_{ijk} \frac{C_{0jk}^{n+1} - C_{0jk}^n}{\Delta t} = & - \sum_{i''=0,1; j'',k''=-1,0,1} C_{i'',j+j'',k+k''}^n \beta_{0jk,i'',j+j'',k+k''} \\ & - \sum_{j'',k''=-1,0,1} C_{-1,j+j'',k+k''}^n \beta_{0jk,-1,j+j'',k+k''} \end{aligned} \quad (\text{AII-73})$$

Or, par le jeu de la relation (AII-72) :

$$C_{-1,jk}^n = e^{-i \cdot q_x a} C_{i_{max}-1,jk}^n \quad (\text{AII-74})$$

où i_{max} est le nombre de mailles selon la direction x dans la boîte de calcul et où le ' i complexe' est à nouveau noté en gras. Il vient ainsi :

$$\begin{aligned} \gamma_{ijk} \frac{C_{0jk}^{n+1} - C_{0jk}^n}{\Delta t} = & - \sum_{i''=0,1; j'',k''=-1,0,1} C_{i'',j+j'',k+k''}^n \beta_{0jk,i'',j+j'',k+k''} \\ & - \sum_{j'',k''=-1,0,1} C_{i_{max}-1,j+j'',k+k''}^n \left(\beta_{0jk,-1,j+j'',k+k''} e^{-i \cdot q_x a} \right) \end{aligned} \quad (\text{AII-75})$$

Observons réciproquement un noeud de coordonnées $(i_{max} - 1, j, k)$. Par le même jeu de considérations, son équation d'évolution peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \gamma_{ijk} \frac{C_{i_{max}-1,jk}^{n+1} - C_{i_{max}-1,jk}^n}{\Delta t} = & - \sum_{i''=-1,0; j'',k''=-1,0,1} C_{i_{max}-1+i'',j+j'',k+k''}^n \beta_{i_{max}-1,jk,i_{max}-1+i'',j+j'',k+k''} \\ & - \sum_{j'',k''=-1,0,1} C_{0,j+j'',k+k''}^n \left(\beta_{i_{max}-1,jk,i_{max},j+j'',k+k''} e^{i \cdot q_x a} \right) \end{aligned} \quad (\text{AII-76})$$

Par ailleurs, la 'symétrie naturelle' des coefficients $\beta_{ijk,i@@}$ implique que :

$$\beta_{0jk,-1,j@} = \beta_{-1,j@} \quad (\text{AII-77})$$

et la périodicité du maillage désormais infini impose :

$$\beta_{-1,j@} = \beta_{i_{max}-1,j@} \quad (\text{AII-78})$$

donc :

$$\beta_{0jk,-1,j@} = \beta_{i_{max}-1,j@} \quad (\text{AII-79})$$

Si nous appelons $\beta_{0jk,i_{max}-1,j@}$ le coefficient avec lequel intervient $C_{i_{max}-1,j@}$ dans l'équation d'évolution de C_{0jk} et $\beta_{i_{max}-1,j@}$ le coefficient avec lequel C_{0jk} intervient dans l'équation d'évolution de $C_{i_{max}-1,j@}$ il apparaît finalement que :

$$\beta_{0jk,i_{max}-1,j@} = \beta_{0jk,-1,j@} e^{-i \cdot q_x a} = \beta_{i_{max}-1,j@} e^{-i \cdot q_x a} = \left(\beta_{i_{max}-1,j@} \right)^* \quad (\text{AII-80})$$

ce qui établit le résultat annoncé de symétrie par conjugaison. Cette propriété pourrait en fait être vérifiée entre tous les coefficients de couplage reliant des noeuds de faces opposées, arrêtes et coins inclus.

Ces relations de symétrie étant acquises, nous ne considérons maintenant que les noeuds de la boite de calcul qui ne sont pas noyés dans les zones pleines. Il s'agit en fait des seuls noeuds 'pertinents' pour le problème de diffusion. Nous les renumérotions à l'aide d'un seul indice i -indice qui évolue alors entre 1 et N , où N est le nombre total de noeuds 'actifs' de la boite-. Dans ce mode d'indexation mono indice, le système d'équations discrètes prend alors la forme matricielle :

$$\frac{1}{\Delta t} \begin{pmatrix} \gamma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^{n+1} - C_1^n \\ \vdots \\ C_N^{n+1} - C_N^n \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \beta_{1,1} & \cdots & \beta_{1,N} \\ \vdots & & \vdots \\ \beta_{N,1} & \cdots & \beta_{N,N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1^n \\ \vdots \\ C_N^n \end{pmatrix} \quad (\text{AII-81})$$

où la matrice des β_{ij} est Hermitienne -symétrie de conjugaison oblige-, et où nous rappelons que les γ_i sont des réels strictement positifs. Par un pur jeu d'écritures, il vient :

$$\begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_1} C_1^{n+1} \\ \vdots \\ \sqrt{\gamma_N} C_N^{n+1} \end{pmatrix} = \underline{\underline{H}} \begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_1} C_1^n \\ \vdots \\ \sqrt{\gamma_N} C_N^n \end{pmatrix} \quad (\text{AII-82})$$

où $\underline{\underline{H}}$ est la matrice Hermitienne :

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} 1 - \Delta t \frac{\beta_{1,1}}{\gamma_1} & -\Delta t \frac{\beta_{1,2}}{\sqrt{\gamma_1 \gamma_2}} & \cdots & -\Delta t \frac{\beta_{1,N}}{\sqrt{\gamma_1 \gamma_N}} \\ -\Delta t \frac{\beta_{2,1}}{\sqrt{\gamma_2 \gamma_1}} & 1 - \Delta t \frac{\beta_{2,2}}{\gamma_2} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & -\Delta t \frac{\beta_{N-1,N}}{\sqrt{\gamma_{N-1} \gamma_N}} \\ -\Delta t \frac{\beta_{N,1}}{\sqrt{\gamma_N \gamma_1}} & \cdots & -\Delta t \frac{\beta_{N,N-1}}{\sqrt{\gamma_N \gamma_{N-1}}} & 1 - \Delta t \frac{\beta_{N,N}}{\gamma_N} \end{pmatrix} \quad (\text{AII-83})$$

• Existence et orthogonalité des modes propres discrets

Le fait d'avoir pu écrire nos équations sous la forme symétrique (AII-82) permet à présent d'apporter des premiers éléments de réponse quant aux états propres du système discret. Le caractère Hermitien de $\underline{\underline{H}}$ fait en effet que cette matrice possède des états propres, tous de valeur propre réelle, et qu'il est possible d'en extraire une base ${}^n X$ ($n \geq 0$) orthonormale au sens du produit scalaire 'standard' :

$${}^n X = \begin{pmatrix} {}^n X_1 \\ \vdots \\ {}^n X_N \end{pmatrix} \quad {}^m X = \begin{pmatrix} {}^m X_1 \\ \vdots \\ {}^m X_N \end{pmatrix} \quad \sum_{i=1}^N {}^n X_i^* {}^m X_i = \delta_{nm} \quad (\text{AII-84})$$

Si nous raisonnons en terme de concentrations, à chacun de ces vecteur propres ${}^n X$ correspond un 'état propre discret de concentrations' φ_n selon :

$$\begin{pmatrix} {}^n X_1 \\ \vdots \\ {}^n X_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\gamma_1} \varphi_n^1 \\ \vdots \\ \sqrt{\gamma_N} \varphi_n^N \end{pmatrix} \quad (\text{AII-85})$$

où φ_n^i est la valeur de φ_n au noeud i dans le système d'indexation mono-indice. Nous en déduisons la condition d'orthogonalité 'numérique' des φ_n :

$$\sum_{i=1}^N \gamma_i \varphi_n^{i*} \varphi_m^i = \delta_{nm} \quad (\text{AII-86})$$

En nous souvenant que chaque coefficient γ_i représente la part de porosité recouverte par l'élément fini centré au noeud i , cette formule peut en fait être regardée comme une version discrète -avec condensation de masse- du produit scalaire continu suivant :

$$\int_{\vec{r} \in V^{\text{maille}}} \phi(\vec{r}) \varphi_n^*(\vec{r}) \varphi_m(\vec{r}) d^3r = \delta_{nm} \quad (\text{AII-87})$$

La discrétisation conserve donc bien -à une constante de normalisation près sans importance- la définition de l'orthogonalité entre modes propres dans le cas continu.

La formule (AII-86) revêt cependant ici un intérêt qui va bien au delà de la simple cohérence entre les cas discret et continu. C'est en effet l'unique produit scalaire qui soit compatible avec le système d'équations discrètes. Il est donc capital pour la bonne marche de l'algorithme d'extraction des modes propres d'utiliser sa forme (AII-86) pour :

- calculer la norme $A(t)$ du champ de concentrations
- retirer de l'état initial des concentrations les contributions des modes propres déjà calculés.

• Valeurs propres discrètes

Nous justifions ici le fait que pour le calcul des modes propres, le facteur de prudence a du être baissé à 0.5.

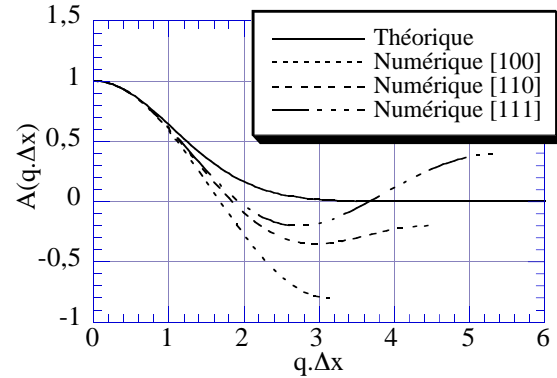
Commençons au préalable par remarquer que, même dans le cas où le système discret serait un outil de simulation exact, les valeurs propres de la matrice \underline{H} ne sont reliées qu'indirectement aux valeurs propres de la loi de Fick continue. En effet, si $\varphi(\vec{r})$ est un mode propre ayant pour la loi de Fick la valeur propre λ , alors sa valeur propre pour l'opérateur \underline{H} n'est pas λ , mais le coefficient d'amplification :

$$A = e^{-\lambda D_0 \Delta t} \quad (\text{AII-88})$$

La positivité de λ se traduit simplement par l'inégalité $A \leq 1$. Cette inégalité est en fait automatiquement vérifiée à partir du moment où la stabilité numérique du code a été assurée, et nous n'avons donc pas de problème numérique à ce niveau là.

Des difficultés d'un autre ordre apparaissent cependant. Pour les exposer, prenons l'exemple de la diffusion dans un milieu homogène infini de diffusivité D et de porosité ϕ . Nous supposons que nous avons pris un facteur de prudence de 0.9 lors du choix de pas de temps. Les modes propres -réels comme numériques- sont des ondes planes dont on rappelle ci-dessous l'allure du coefficient d'amplification en fonction du vecteur d'onde \vec{q} et du pas de maillage Δx :

Figure AII-14 : Schéma aux éléments finis : comparaison des coefficients d'amplification théoriques et numériques pour un facteur de prudence de 0.9



Contrairement au coefficient d'amplification 'théorique' dans le cas continu :

$$A_{th}(\bar{q}) = e^{-\frac{Dq^2}{\phi}\Delta t} \quad (\text{AII-89})$$

le coefficient d'amplification numérique n'est pas une fonction monotone de la norme de \bar{q} , et peut en outre prendre des valeurs négatives. Ces deux faits sont de nature à biaiser l'algorithme de recherche de modes propres.

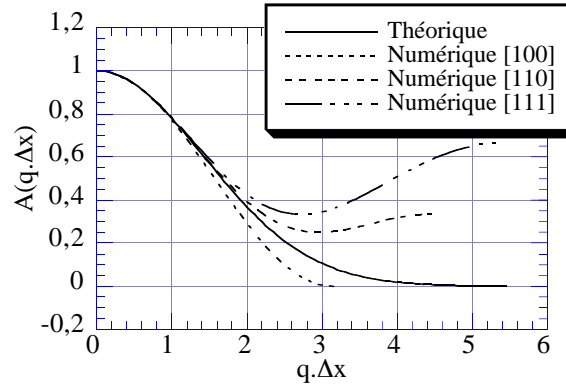
En effet, nous avons vu dans le cas continu que celui-ci 'extraie' les modes par valeurs croissantes de λ . Ce classement est avant tout un classement par cinétiques croissantes de perte d'amplitude des modes propres par diffusion. Dans le cas discret, c'est ce dernier classement qui perdure. Les modes 'discrets' sont donc extraits par valeurs décroissantes de la norme de leurs coefficients d'amplification.

Gardons l'exemple de la recherche des modes propres du système homogène discrétisé. Les premiers à être extraits sont ainsi ceux qui correspondent à des valeurs de $A(\bar{q})$ est proches de 1, c'est à dire, aux petites valeurs de \bar{q} . Or nous avons vu que c'est dans cette zone que les calculs étaient précis. Les modes numériques alors obtenus peuvent donc être considérés comme des approximations des 'vrais' modes continus.

Néanmoins, sitôt franchie la valeur seuil de $|A(\bar{q})| = 0.8$, des modes propres de vecteur d'onde voisin de $3/\Delta x$ et de coefficient d'amplification négatif peuvent à leur tour s'exprimer. Or, ces nouveaux modes se situent dans une zone de \bar{q} où les calculs numériques n'ont plus rien à voir avec la réalité. Nous voyons donc se mêler aux 'vrais' modes d'autres modes d'origine purement numérique qui n'ont aucune signification physique. Il serait certes envisageable de les rejeter en observant le signe de leur coefficient d'amplification. Néanmoins, le même problème réapparaîtrait à une seconde valeur seuil d'environ 0.4, où de nouveaux modes non-physiques s'expriment alors autour de $q.\Delta x = 5$ dans la direction [111], avec cette fois des coefficients d'amplification positifs impossibles à discriminer.

La valeur de ces seuils 0.8 et 0.4 peut en fait être modifiée en jouant sur le pas de temps Δt . Nous redonnons ci-dessous les coefficients d'amplification pour un facteur de prudence de 0.5.

Figure AII-15 : Schéma aux éléments finis : coefficients d'amplification numériques et théorique pour un facteur de prudence de 0.5 et pour les trois directions d'espace [100], [110] et [111]



Il n'y a plus de coefficient d'amplification négatif, et la valeur du premier 'seuil à problème' est abaissée à environ 0.66. Ce gain peut paraître très modeste au regard de la perte de rapidité consentie sur l'exécution des calculs. Néanmoins, la quantité pertinente à considérer ici n'est pas le coefficient d'amplification A lui-même, mais la gamme 'calculable' de valeurs propres λ . Pour un facteur de prudence de 0.9, les problèmes apparaissent à $A = 0.8$. La gamme de λ calculables 'sans apparition de problème numérique' est $0 \leq \lambda \leq \lambda_{seuil\ 0.9}$ où $\lambda_{seuil\ 0.9}$ est calculé à l'aide de la formule (AII-88) :

$$\lambda_{seuil\ 0.9} = -\ln 0.8 \frac{2D}{0.9D_0\phi\Delta x^2} \approx 0.50 \frac{D}{D_0\phi\Delta x^2} \quad (\text{AII-90})$$

Pour un facteur de prudence de 0.5, les problèmes apparaissent à $A = 2/3$, et le seuil supérieur pour λ devient :

$$\lambda_{seuil\ 0.5} = -\ln\left(\frac{2}{3}\right) \frac{2D}{0.5D_0\phi\Delta x^2} \approx 1.62 \frac{D}{D_0\phi\Delta x^2} \quad (\text{AII-91})$$

Abaisser le facteur de prudence à 0.5 fait donc plus que tripler l'étendue des valeurs propres 'explorables' par voie numérique, et ce, sans modifier le maillage.

Au cours de notre travail, la fourchette de λ proposée pour un facteur de prudence de 0.9 s'est parfois révélée très proche des valeurs propres que nous pensions a priori atteindre. C'est pour cela que nous avons systématiquement abaissé ce dernier à 0.5 afin de gagner en marge de manoeuvre tout en bénéficiant d'une augmentation de la précision des calculs dans la zone de vecteurs q 'exploitables'.

• Conclusion-résumé

Le système d'équations discrètes possède des modes propres qui peuvent être calculés par l'algorithme de 'diffusion-projection'. Tant que ces modes ont des valeurs propres suffisamment basses, ils peuvent être considérés comme des approximations -dans la limite de précision des calculs- des 'vrais' modes propres du système. Les propriétés d'orthogonalité 'numériques' sont alors semblables à celles du cas continu.

Il existe néanmoins une valeur propre 'seuil' au-delà de laquelle des modes propres non physiques apparaissent, purs artefacts de la méthode numérique. Elle constitue pour nous un obstacle au-delà duquel il n'est plus possible d'extraire correctement les 'vrais'

modes propres recherchés. Pour nos applications, elle peut cependant être repoussée suffisamment loin par un choix adapté du pas de temps Δt .

2.3.3 Critère de convergence de la suite des $A(t+T)/A(t)$

Savoir détecter la convergence de cette suite est un autre point sensible de la programmation de l'algorithme d'extraction de modes propres. Une manière très robuste de procéder (Rodts, 1996) est de profiter du fait qu'au plan informatique, l'ensemble des nombres réels est fini. Ainsi, toute suite 'mathématiquement convergente' est nécessairement une suite qui numériquement, au delà d'un certain point :

- soit devient constante
- soit oscille sur un jeu limité de valeurs très proches.

Le critère utilisé a donc été celui de la rupture numérique du caractère strictement croissant de $A(t+T)/A(t)$, c'est à dire le moment où pour la machine :

$$\frac{A(t+T)}{A(t)} \leq \frac{A(t)}{A(t-T)} \quad (\text{AII-92})$$

2.3.4 Avantages et inconvénients des erreurs d'arrondi

Au plan théorique, un mode propre n'est détecté que si il est déjà une composante de l'état initial des concentrations. On pourrait donc imaginer qu'un état initial accidentellement orthogonal au mode désiré puisse faire que ce dernier ne soit pas détecté au cours des calculs. Néanmoins, au plan numérique, il n'en est rien, car le jeu des erreurs d'arrondi fait qu'à chaque itération, chaque mode est réintroduit en petite quantité dans le champ de concentration courant, et peut donc finalement s'exprimer.

Ces mêmes erreurs d'arrondi font cependant que l'orthogonalisation de l'état initial de concentration par rapport aux états propres déjà calculés a tendance à se perdre au fil des itérations. L'opération d'orthogonalisation doit donc être répétée périodiquement tout au long des calculs.

2.4 Obtention des figures de dispersion

Nous reprenons l'exposé fait au chapitre I, mais avec un oeil plus technique.

Afin de dresser la figure de dispersion d'un matériau donné, nous utilisons le code de calcul des modes propres comme suit. Nous nous fixons une direction ($[100]$, $[110]$ ou $[111]$) dans laquelle nous souhaitons étudier la diffusion. Elle définit une droite dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{q} .

Nous considérons l'intersection de cette droite avec la première zone de Brillouin. Il s'agit d'un segment de droite où les vecteurs sont de la forme $q\vec{v}$ avec \vec{v} un vecteur unitaire et q un réel évoluant dans l'intervalle $[-q_0, q_0]$, où \vec{v} et q_0 sont donnés dans le tableau suivant dans le cas d'un matériau pour lequel les périodes a , b et c dans les trois directions d'espace x , y et z sont égales.

	[100]	[110]	[111]
\vec{v}	(1, 0, 0)	$(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$	$(\frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}}, \frac{1}{\sqrt{3}})$
q_0	$\frac{\pi}{a}$	$\frac{\sqrt{2}\pi}{a}$	$\frac{\sqrt{3}\pi}{a}$

Tableau AII-1 : Limites de zone de Brillouin dans les directions [100], [110] et [111] du réseau périodique cubique de période a .

Le propagateur de diffusion pour un vecteur $q\vec{v}$ quelconque de la droite vaut ainsi, en tenant compte du système de normalisation en vigueur pour les modes propres lorsque la microstructure du matériau comporte des zones poreuses homogénéisées :

$$\mathcal{G}(q\vec{v}, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n(q) e^{-\frac{t}{T_n(q)}} \quad (\text{AII-93})$$

avec

$$\begin{cases} a_n(q) = \frac{1}{\phi^2} \left| \left\langle \phi(\vec{r}) e^{i(2Mq_0\vec{v}) \cdot \vec{r}} u_{q\mathcal{C}, n}^* \right\rangle_{\vec{r} \in V_{maille}} \right|^2 \\ \frac{1}{T_n(q)} = D_0 \lambda_{q\mathcal{C}, n} \end{cases} \quad (\text{AII-94})$$

où :

- ϕ est la porosité globale du matériau
- M et $q\mathcal{C}$ sont le nombre entier et le réel de l'intervalle $[-q_0, q_0]$ tel que :

$$q = q\mathcal{C} + 2Mq_0 \quad (\text{AII-95})$$

- les parties périodiques des modes propres ont été normalisées en accord avec la formule (AII-66) :

$$\frac{1}{\phi} \sum_{n=0}^{+\infty} \left\langle \phi(\vec{r}) \left| u_{q\mathcal{C}, n}(\vec{r}) \right|^2 \right\rangle_{\vec{r} \in V_{maille}} = 1 \quad (\text{AII-96})$$

Nous fixons ensuite un nombre entier M_{max} qui détermine l'intervalle $[-(2M_{max} + 1)q_0, (2M_{max} + 1)q_0]$ sur lequel la figure de dispersion va être établie, ainsi que le nombre N_{max} de modes propres que nous souhaitons calculer pour chaque vecteur \vec{q} de la première zone de Brillouin.

L'intervalle $[-q_0, q_0]$ est parcouru pas à pas, et on extrait pour chaque vecteur q de cet intervalle les N_{max} modes propres de plus basse valeur propre. Ces modes et leurs valeurs propres permettent, pour un vecteur q donné, de calculer les coefficient $a_n(q)$ et les $1/T_n(q)$ pour les $(2M_{max} + 1)$ vecteurs $q + 2Mq_0$ ($-M_{max} \leq M \leq M_{max}$). La figure de dispersion s'obtient alors en dessinant dans le système de coordonnées $(q, \frac{1}{T})$ les points $(q, \frac{1}{T_n(q)})$ pour chacun de ces vecteur avec un système de niveaux de gris représentatif de la valeur de $a_n(q)$.

2.5 Réseau cubique simple vs Dunn et Bergman (1995)

Des figures de dispersion sont calculées au chapitre II pour les trois grands réseaux périodiques de sphères. Pour le système cubique simple, nous nous sommes aperçus que certaines données avaient été publiées antérieurement par Dunn et Bergman (1995). Nous effectuons ici une comparaison entre leurs résultats et les nôtres (Figure AII-16).

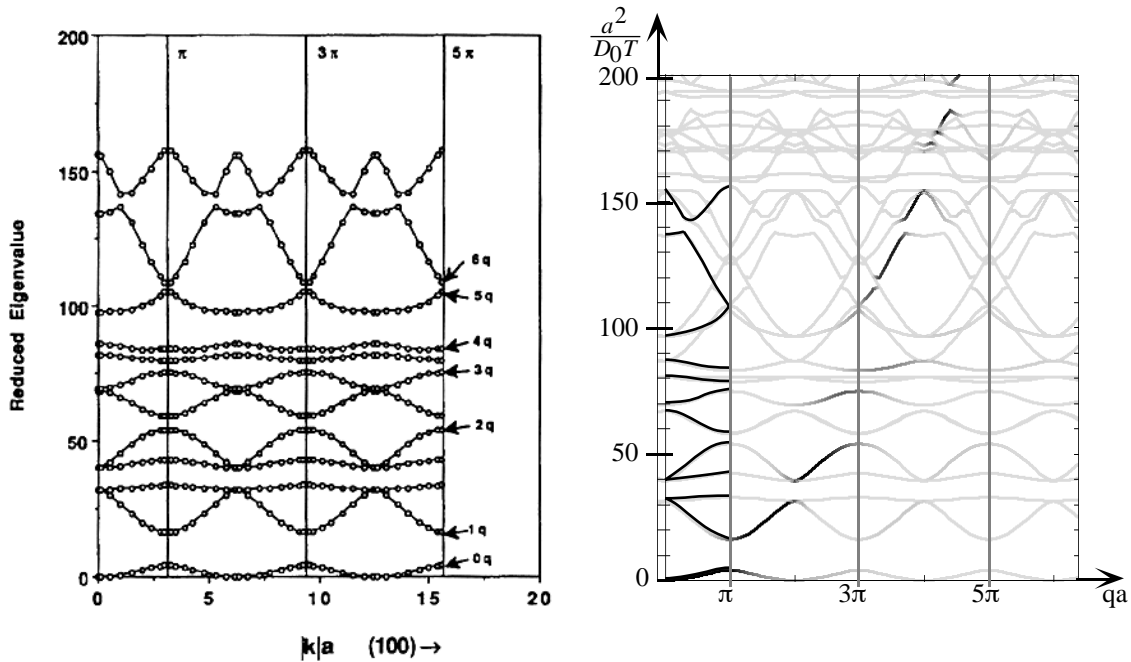


Figure AII-16 : Structure de bande du réseau cubique simple de sphères, direction [100]. A gauche : résultats de Dunn et Bergman (1995). Les auteurs ont fléché dans leur figure les courbes relatives aux valeurs propres susceptibles d'intervenir avec un poids significatif dans le calcul du propagateur (c'est à dire, pour nous, les courbes importantes de la figure de dispersion). A droite : notre travail (maillage $32 \times 32 \times 32$). Nous avons fait usage des niveaux de gris afin d'identifier les bandes sous-jacentes à la figure de dispersion. Les courbes publiées par Dunn et Bergman ont été repassées en trait noir continu dans la première zone de Brillouin.

Hormis le fait que nous avons pu calculer des modes plus hauts que ces deux auteurs, nous retrouvons dans notre figure l'intégralité des bandes qu'ils ont publiées. Les bandes repérées par ces auteurs comme importantes pour le calcul du propagateur correspondent également chez nous aux bandes qui 'portent de l'intensité' dans la figure de dispersion.

Quantité d'autres bandes sont cependant obtenues ici qui n'apparaissent pas dans le travail de Dunn et Bergman. Nous devons à ce stade apporter des précisions sur la méthode numérique employée par les deux auteurs. Leur approche (Bergman et Dunn, 1994) s'apparente à une méthode d'éléments finis. Les parties périodiques des ondes propres de Bloch sont décomposées sur une famille de $(2N + 1)^3$ ondes planes dont les vecteurs d'onde sont de la forme $(n_x \frac{2\pi}{a}, n_y \frac{2\pi}{a}, n_z \frac{2\pi}{a})$, avec n_x , n_y , et n_z des entiers évoluant entre deux bornes entières $-N$ et N . Pour un vecteur q fixé de la première zone de Brillouin, le problème aux valeurs propres 'réel' est transcrit en un problème

aux valeurs propres discret portant uniquement sur les coefficients de décomposition des modes propres sur cette base. Sa résolution passe alors par la recherche des vecteurs propres d'une matrice pleine de dimensions $(2N + 1)^3 \times (2N + 1)^3$.

En premier lieu, pour des raisons de gourmandise de cette méthode en terme de capacité machine, Dunn et Bergman ont dû se limiter à $N = 5$, et restreindre ainsi leur base à 1331 éléments. Par comparaison, dans le maillage que nous avons utilisé, le champ de concentration autour de la sphère est décrit par environ 15000 éléments. Il est ainsi possible qu'avec une base trop grossière, les auteurs aient 'raté' certains modes.

En outre, ils se heurtent tout comme nous à des problème de modes propres non physiques. Dans leur cas, ces modes apparaissent dès les plus basses valeurs propres. Ils tentent de résoudre ce problème en établissant un critère pour discriminer les modes propres 'vrais' et les artefacts numériques. Néanmoins, comme ils l'expliquent dans leur article, la discrimination est difficile, et leur critère comporte une part d'arbitraire. Nous pensons aussi qu'il a pu les conduire à éliminer de leurs résultats certains 'vrais' modes.

Nous pouvons en retour nous demander si nos résultats ne pourraient pas contenir des modes 'artefacts' d'origine numérique. Tout d'abord, nous pensons être à l'abri de ce problème, car les valeurs de $a^2 / D_0 T$ atteintes sont toutes en dessous du seuil théorique d'apparition de ces modes, qui est ici de 1660. Un moyen -coûteux- de nous en assurer est de faire varier le pas de maillage Δx . Ceci permet en effet de bouleverser le comportement du code de calcul au niveau de ces modes purement numériques. Nous observons sur la figure ci-après la structure de bande obtenue pour un maillage $64 \times 64 \times 64$. Elle est pratiquement superposable à celle du maillage $32 \times 32 \times 32$, signe que tous les modes que nous avons calculés sont bien des modes physiques.

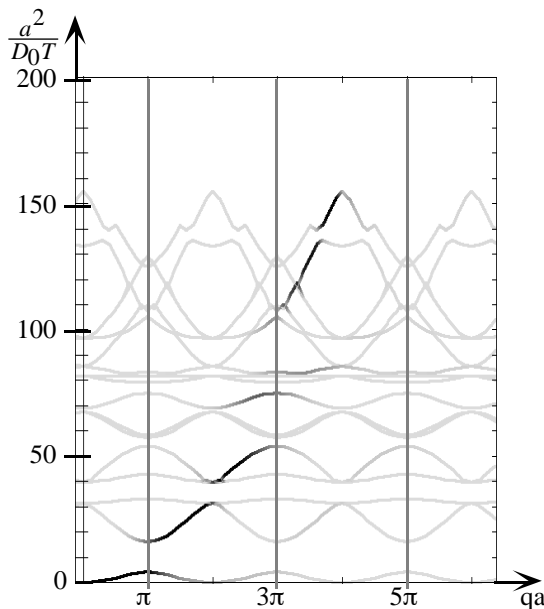


Figure AII-17 : Structure de bande du réseau cubique simple de sphères, direction [100]. Maillage $64 \times 64 \times 64$. Elle a dû être tronquée au 20^{ème} mode pour cause de temps de calculs prohibitifs. Le seuil théorique d'apparition des modes non physiques vaut ici 6630.

Nous comparons enfin les pondérations $a_n(q)$ de nos bandes 0, 1, 5, 9 et 13 à celles calculées par Dunn et Bergman. Un bon accord quantitatif est constaté, hormis pour quelques vecteurs multiples de π/a , pour lesquels certaines de ces bandes sont ponctuellement dégénérées, et où la valeur de $a_n(q)$ adopte ponctuellement un caractère aléatoire.

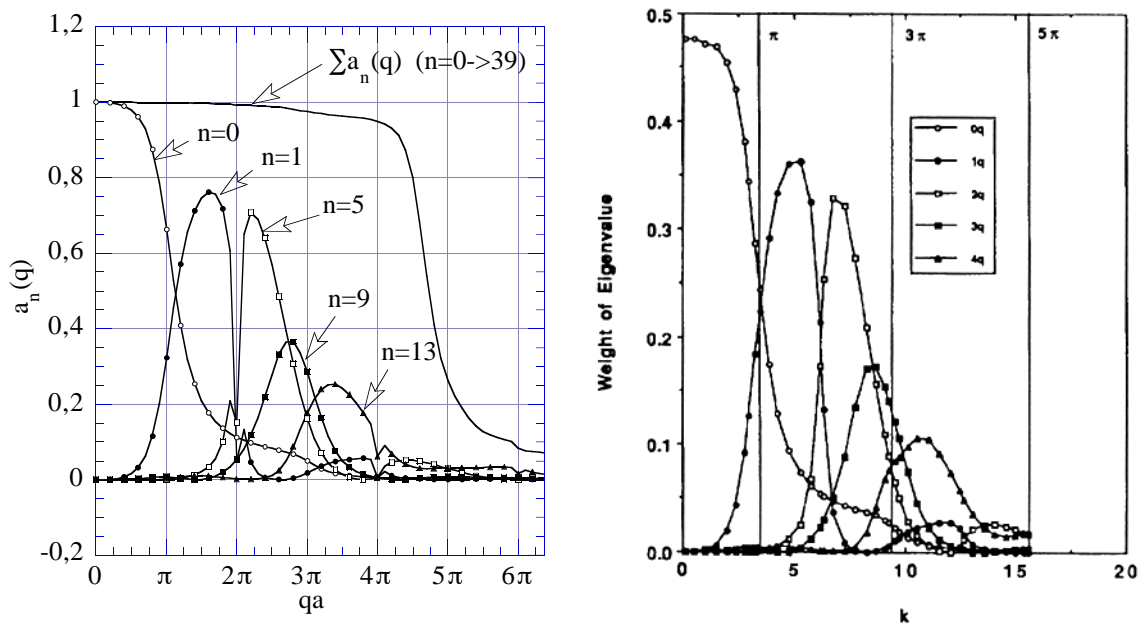


Figure AII-18 : A gauche : Coefficients $a_n(q)$ de 'nos' bandes 0, 1, 5, 8 et 13. La somme des pondérations des 40 bandes calculées correspond au trait continu sans symbole. A droite : Les mêmes coefficients calculés par Dunn et Bergman (1995). Dans le travail de ces auteurs, les bandes sont numérotées 0, 1, 2, 3, 4 respectivement, et les coefficients sont multipliés par la porosité globale du matériau, à savoir 0.476.

Ainsi, d'une manière générale, nos calculs confirment ici les résultats qu'ont obtenus Dunn et Bergman (1995) avec leur propre approche, tout en soulignant cependant les limitations techniques de leur méthode numérique.

ANNEXE III

Compléments du chapitre III

- Principes physiques et techniques de la RMN
 - *Caractérisation RMN des échantillons*
- Choix techniques pour les mesures de propagateur
(+ *adaptation des séquences de gradient de champ pulsé*)
- *Régimes asymptotiques algébriques du propagateur en milieu désordonné 2D, 1D et 0D*
- *Calcul numérique du propagateur de diffusion et de $D(q)$ en milieu périodique*

1. Principes de résonance magnétique nucléaire

1.1 Magnétisme nucléaire : bases physiques

1.1.1 Le spin : un objet quantique

La résonance magnétique nucléaire (Abragam, 1961) exploite la propriété qu'ont certains noyaux d'atomes (une centaine parmi tous les isotopes stables de la classification périodique) de posséder un spin non nul. Le spin est souvent assimilé au moment cinétique du noyau, et on a coutume d'écrire formellement :

$$\vec{J} = \hbar \vec{I} \quad (\text{AIII-1})$$

avec \vec{J} le moment cinétique, $\hbar = 1.05459 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ la constante de Planck, et \vec{I} , sans dimension, l'opérateur de spin. C'est un être quantique par excellence. Toute mesure de sa composante dans une direction z donnée ne peut prendre qu'un nombre fini de valeurs entières ou demi-entières :

$$-I, -I+1, -I+2, \dots, I-2, I-1, I$$

I , dit *nombre de spin*, est un nombre demi-entier caractéristique du noyau considéré. A direction fixée, $2I+1$ états propres de spin sont associés aux valeurs propres-ci dessus :

$$|-I\rangle, |-I+1\rangle, |-I+2\rangle, \dots, |I-2\rangle, |I-1\rangle, |I\rangle$$

Ils forment une base orthonormale d'états sur laquelle l'état du spin, noté $|\psi\rangle$, peut se décomposer à tout instant selon :

$$|\psi\rangle(t) = \sum_{n=0}^{2I} \alpha_{-I+n}(t) |-I+n\rangle \quad (\text{AIII-2})$$

Le spin, dont il est souvent difficile de se faire une représentation mentale, peut donc être considéré comme un vecteur qui 'vit' dans un espace de dimension $2I+1$. $|\psi\rangle$ est normé à 1, de sorte que les nombres complexes α_{-I+n} vérifient :

$$\sum_{n=0}^{2I} |\alpha_{-I+n}|^2 = 1 \quad (\text{AIII-3})$$

Ils se calculent par le simple produit scalaire :

$$\alpha_{-I+n} = \langle -I+n | \psi \rangle \quad (\text{AIII-4})$$

La mesure de l'état d'un spin ne se fait que de manière indirecte par l'intermédiaire d'opérateurs Hermitiens de l'espace à $2I+1$ dimensions, appelés *observables*. La nature quantique du spin fait que la mesure de la grandeur physique associée à un observable \underline{A} donné revêt en général un caractère aléatoire, même lorsque $|\psi\rangle$ est parfaitement connu.

La seule quantité prédictible est l'espérance mathématique de cette mesure :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle \psi | \underline{A} | \psi \rangle \equiv \begin{pmatrix} \alpha_{-I}^* & \cdots & \alpha_I^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{-I,-I} & \cdots & a_{-I,I} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{I,-I} & \cdots & a_{I,I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{-I} \\ \vdots \\ \alpha_I \end{pmatrix} \\ &= \sum_{n,m=0}^{2I} \alpha_{-I+n}^* a_{-I+n,-I+m} \alpha_{-I+m} \end{aligned} \quad (\text{AIII-5})$$

L'opérateur de spin \vec{I} n'échappe pas à cette règle. Il ne doit donc en rien être considéré comme un 'vrai' vecteur, mais comme un triplet de trois observables \underline{I}_x , \underline{I}_y et \underline{I}_z qui permettent une estimation statistique des 'coordonnées' du spin dans les trois directions d'espace. Par exemple, \underline{I}_z s'écrit ici dans la base des états $|n\rangle$ ($-I \leq n \leq I$) :

$$\underline{I}_z = \begin{pmatrix} -I & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & -I+1 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & I \end{pmatrix} \quad (\text{AIII-6})$$

1.1.2 Hamiltonien et équation de Schrödinger

Parmi les opérateurs couramment utilisés, il en est un qui revêt une importance toute particulière : l'*Hamiltonien*. C'est l'observable associée à la mesure de l'énergie du système. Noté \underline{H} , il peut éventuellement dépendre du temps. Il détermine l'évolution temporelle de l'état $|\psi\rangle$ du spin selon l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle(t)}{\partial t} = \underline{H}(t) |\psi\rangle(t) \quad (\text{AIII-7})$$

1.1.3 Propriétés électromagnétiques du spin

Le spin trouve ses principales manifestations physiques dans le fait qu'il confère au noyau qui le porte :

- Un *moment dipolaire magnétique*

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (\text{AIII-8})$$

Là encore, $\vec{\mu}$ doit être considéré comme un triplet d'observables. Le coefficient γ , dit rapport 'gyromagnétique', est caractéristique du noyau considéré. Pour les noyaux les plus courants, il est supérieur à $3 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Parmi les isotopes dits 'stables', c'est le noyau d'hydrogène (également appelé 'proton') qui possède le rapport le plus fort avec $\gamma = 26.75 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$.¹

¹ Seul le Tritium ^3H , isotope radioactif de l'Hydrogène, possède un rapport encore plus élevé de $28.53 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- Un moment quadripolaire électrique (hormis pour le spin $I = 1/2$)

Ces deux propriétés rendent les spins nucléaires sensibles à leur environnement électromagnétique et donnent lieu à divers types d'interactions (Abragam, 1961, Ernst et al., 1987, Canet, 1991) :

- **l'interaction Zeeman** : c'est l'interaction directe du spin avec un champ magnétique extérieur imposé. De même que $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$ est l'énergie d'un dipôle magnétique $\vec{\mu}$ 'classique' placé dans un champ magnétique \vec{B}_0 , l'interaction Zeeman dans le cas quantique est décrite par l'Hamiltonien :

$$\underline{H}_Z = -\gamma\hbar\vec{B}_0 \cdot \vec{I} = -\gamma\hbar(B_{0x}\underline{I}_x + B_{0y}\underline{I}_y + B_{0z}\underline{I}_z) \quad (\text{AIII-9})$$

- **le déplacement chimique** : cette interaction provient de l'écrantage du champ magnétique \vec{B}_0 par les nuages électroniques situés à proximité du noyau étudié. Elle caractérise l'environnement chimique immédiat du spin, et fait que le champ magnétique qu'il ressent n'est plus exactement \vec{B}_0 , mais $\vec{B}_0 - \underline{\sigma}_{cs}\vec{B}_0$. $\underline{\sigma}_{cs}$ est un tenseur symétrique sans dimension, souvent anisotrope, appelé *tenseur de déplacement chimique*. Ses coefficients sont généralement faibles, de l'ordre de $10^{-6} - 10^{-5}$ pour le proton. L'Hamiltonien d'interaction, similaire à l'Hamiltonien Zeeman, s'écrit :

$$\underline{H}_{cs} = \gamma\hbar\vec{B}_0 \cdot \underline{\sigma}_{cs} \cdot \vec{I} \quad (\text{AIII-10})$$

- **le couplage dipolaire** : c'est l'interaction directe du spin avec le champ magnétique créé par le spin nucléaire d'un atome voisin. Il s'écrit :

$$\underline{H}_D = \frac{\mu_0\hbar^2\gamma_1\gamma_2}{4\pi r^3} \left(\vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 - 3 \frac{(\vec{I}_1 \cdot \vec{r})(\vec{I}_2 \cdot \vec{r})}{r^2} \right) \quad (\text{AIII-11})$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide, \vec{I}_1 et \vec{I}_2 d'une part, et γ_1 et γ_2 d'autre part sont respectivement les opérateurs de spin et les moments gyromagnétiques de chacun des deux noyaux, et \vec{r} le vecteur les séparant.

- **le couplage indirect 'J'** : il crée des interactions à distance entre spins nucléaires d'une même molécule via les spins des électrons de liaison. L'Hamiltonien associé se note empiriquement :

$$\underline{H}_J = 2\pi\hbar \vec{I}_1 \cdot \underline{J}_{12} \cdot \vec{I}_2 \quad (\text{AIII-12})$$

où les coefficients du tenseur de couplage \underline{J}_{12} s'expriment en Hz.

- **l'interaction quadripolaire**, par laquelle le quadripôle du noyau se couple à un éventuel gradient de champ électrique. Elle s'écrit :

$$\underline{\underline{H}}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \vec{I} \cdot \underline{\underline{V}} \cdot \vec{I} \quad (\text{AIII-13})$$

où eQ est le moment quadripolaire nucléaire, et $\underline{\underline{V}}$ le tenseur de gradient de champ électrique.

1.1.4 Décrire une assemblée de spins isolés : l'opérateur densité

Très souvent, on souhaite étudier non pas un seul spin, mais tout un ensemble de spins identiques. Il est alors possible en mécanique quantique, plutôt que de chercher à décrire précisément l'état individuel de chaque spin -information qui n'est en général pas accessible à l'expérience-, de décrire globalement le système à l'aide d'un descripteur 'dégradé' : l'*opérateur densité*, noté $\underline{\underline{\rho}}$.

Dans un système de N spins indépendants et se trouvant chacun dans un état $|\psi_i\rangle$, il est défini par :

$$\underline{\underline{\rho}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (\text{AIII-14})$$

C'est un opérateur Hermitien de l'espace des spins. Lorsqu'il est exprimé sous forme matricielle, les $(2I+1)$ coefficients diagonaux et les $2I(2I+1)$ coefficients non diagonaux sont respectivement appelés *populations* et *cohérences*. Pour N grand, $\underline{\underline{\rho}}$ peut s'écrire de manière équivalente :

$$\underline{\underline{\rho}} = \sum_{\text{tous les états } |\psi\rangle} p(\psi) |\psi\rangle\langle\psi| \quad (\text{AIII-15})$$

où $p(\psi)$ est la probabilité de trouver un spin dans l'état $|\psi\rangle$. L'opérateur densité se présente ainsi comme un outil de description statistique du système.

De même que chaque état $|\psi_i\rangle$ évolue dans le temps selon l'équation de Schrödinger, l'opérateur densité possède sa propre loi d'évolution. Dans le cas simple où tous les spins sont indépendants et vivent chacun sous le même Hamiltonien $\underline{\underline{H}}(t)$, on déduit de l'équation de Schrödinger l'équation de Liouville-Von Neumann :

$$\frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{\rho}}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\underline{\underline{H}}(t), \underline{\underline{\rho}}(t)] \quad (\text{AIII-16})$$

où les crochets de permutation sont définis par :

$$[\underline{\underline{H}}, \underline{\underline{\rho}}] = \underline{\underline{H}}\underline{\underline{\rho}} - \underline{\underline{\rho}}\underline{\underline{H}} \quad (\text{AIII-17})$$

On vérifie également que l'espérance de la mesure de la grandeur physique associée à un observable \underline{A} s'obtient à partir de $\underline{\rho}$ par :

$$\langle \underline{A} \rangle = \text{Tr}(\underline{\rho}\underline{A}) = \text{Tr}(\underline{A}\underline{\rho}) \quad (\text{AIII-18})$$

Du fait que cette mesure s'effectue ici simultanément sur tous les spins, la loi des grands nombres lui fait perdre son caractère aléatoire. La quantité $\langle A \rangle$, plus qu'une simple espérance mathématique, est donc ici le 'véritable' résultat de mesure.

1.1.5 Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire consiste, en général dans le but d'étudier les propriétés d'un système de spins (propriétés de couplage avec l'environnement chimique en spectroscopie, répartition spatiale en imagerie) à placer l'échantillon dans un fort champ magnétique \vec{B}_0 de l'ordre de quelques Tesla, de sorte que dans l'Hamiltonien total du système :

$$\underline{H} = \underline{H}_Z + \underline{H}_{cs} + \underline{H}_D + \underline{H}_J + \underline{H}_Q \quad (\text{AIII-19})$$

l'Hamiltonien Zeeman \underline{H}_Z soit le terme prépondérant. Il est d'usage de choisir l'axe des z colinéaire à \vec{B}_0 . \underline{H}_Z s'écrit alors :

$$\underline{H}_Z = -\gamma\hbar B_0 I_z \quad (\text{AIII-20})$$

Son principal effet est de donner aux états propres de spin $|-I\rangle \dots |I\rangle$ des énergies régulièrement réparties entre $-\gamma\hbar B_0$ et $\gamma\hbar B_0$ par pas de $\gamma\hbar B_0$. Le système est alors capable, par transitions entre niveaux voisins, d'absorber et de ré-émettre* des ondes électromagnétiques à la pulsation $\omega_0 = \gamma B_0$. C'est le phénomène de *résonance* : avec un dispositif d'antennes ad hoc, il devient possible par un jeu de sollicitations - réponses de 'communiquer' avec l'assemblée de spins. A champ \vec{B}_0 fixé, ω_0 , dite *pulsation de Larmor*, diffère d'un élément et d'un isotope à l'autre en fonction de leur rapport gyromagnétique γ . Expérimentalement, c'est ainsi par sélection de cette pulsation que l'on sélectionne le noyau avec lequel on souhaite travailler.

Cette communication avec l'échantillon permet par exemple de sonder les autres interactions. Une de leur manifestation courante est de décaler l'énergie des niveaux Zeeman, ce qui produit de légères modifications de la pulsation de Larmor ($\omega\zeta$, $\omega\mathcal{C}$ et $\omega\mathcal{C}\mathcal{C}$ dans le schéma ci-après).

Nous reproduisons dans le tableau AIII-1 (d'après Fayon, 1998) l'ordre de grandeur typique, en terme de fréquence, de chaque type d'interaction.

Dans certains systèmes, l'interaction quadripolaire seule suffit parfois à séparer de manière notable les niveaux d'énergie et autorise ainsi une 'communication' avec l'échantillon même en absence de \vec{B}_0 . On parle alors de 'RMN à champ nul'.

* Dans les faits, seule une très faible fraction de la puissance reçue est effectivement ré-émise, l'essentiel étant dissipé dans l'échantillon par le biais de phénomènes de relaxation.

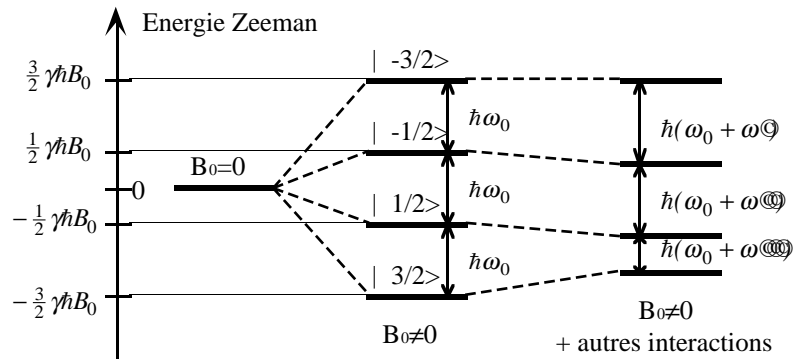


Figure AIII-1 : 'Éclatement' des niveaux d'énergie d'un spin 3/2 : en présence d'un champ magnétique seulement (au centre), et avec d'autres types d'interactions telles que déplacement chimique et interaction quadripolaire (à droite)

Interaction	Ordre de Grandeur (Hz)
Zeeman	$\sim 10^8$
Déplacement Chimique	$\sim 0-10^4-10^5$
Dipolaire	$\sim 0-10^4$
Couplage indirect J	$\sim 0-10^2$
Quadripolaire ($I > 1/2$)	$\sim 0-10^6$

Tableau AIII-1 : Ordre de grandeur des interactions d'un spin nucléaire avec un environnement électromagnétique 'naturel', dans le cadre d'une expérience de RMN.

1.2 RMN du proton de l'eau

1.2.1 Un noyau particulièrement simple à étudier

Le noyau d'hydrogène -ou proton- de la molécule d'eau H_2O dans l'eau liquide est sans doute un des noyaux les plus aisés à étudier en RMN. En premier lieu, il a pour nombre de spin 1/2. Il ne possède donc pas de quadripôle. Ensuite, tous les protons de l'eau ont des environnements chimiques équivalents qui font qu'ils sont tous soumis aux mêmes types d'interactions. Enfin, dans l'eau, la grande mobilité des molécules tant en déplacement qu'en rotation effectue en permanence un moyennage de ces interactions. En présence d'un champ \vec{B}_0 parfaitement uniforme, déplacement chimique, interaction dipolaire, et couplage J se résument ainsi à deux effets uniquement :

- une *pulsation de Larmor unique* pour tous les protons de l'échantillon, et qui diffère légèrement de celle du proton isolé.
- des phénomènes de *relaxation* (essentiellement dus à l'interaction dipolaire).

Tout se passe par ailleurs comme si tous les protons étaient découplés de leurs voisins. Hors phénomènes de relaxation, que nous décrirons plus tard, chaque spin semble ainsi évoluer sous un Hamiltonien effectif :

$$\underline{H}_{Zeff} = -\gamma\hbar B_{eff} \underline{I}_z \quad (\text{AIII-21})$$

Strictement parlant, B_{eff} diffère légèrement de B_0 . Néanmoins, dans la suite, cette différence ne sera pas d'une importance cruciale, et bien que cela ne soit pas tout à fait exact, nous continuerons à noter ce champ B_0 .

1.2.2 Opérateur densité du spin 1/2 et analogie classique

• Le spin 1/2

Le spin 1/2 évolue dans un espace à 2 dimensions. Ses états propres dans la direction z -par convention, la direction du champ magnétique \vec{B}_0 - sont au nombre de deux, et sont traditionnellement notés $|+\rangle$ et $|-\rangle$. Ils sont définis par les relations suivantes :

$$\underline{I}_z|+\rangle = \frac{1}{2}|+\rangle \quad \text{et} \quad \underline{I}_z|-\rangle = -\frac{1}{2}|-\rangle \quad (\text{AIII-22})$$

L'état d'un spin se décompose donc selon :

$$|\psi\rangle = \alpha|+\rangle + \beta|-\rangle \quad (\text{AIII-23})$$

avec α et β des nombres complexes tels que :

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (\text{AIII-24})$$

Dans la base ($|+\rangle, |-\rangle$), les opérateurs \underline{I}_x , \underline{I}_y et \underline{I}_z sont donnés par les 3 matrices de Pauli (Canet, 1991) :

$$\underline{I}_x = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \underline{I}_y = \frac{i}{2} \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \underline{I}_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{AIII-25})$$

Tant que l'expérimentateur ne crée pas de champs magnétiques autres que \vec{B}_0 , $|+\rangle$ et $|-\rangle$ sont également les états propres de l'Hamiltonien effectif \underline{H}_{Zeff} .

• Opérateur densité et vecteur d'aimantation (Callaghan, 1991)

L'apparent découplage des protons fait de l'opérateur densité $\underline{\rho}$ un outil adapté à l'étude d'un système tel que l'eau. Pour un ensemble de spins suffisamment nombreux, il se présente dans la base ($|+\rangle, |-\rangle$) comme une matrice 2x2 :

$$\underline{\rho} = \begin{bmatrix} 0.5 + \delta & \gamma \\ \gamma^* & 0.5 - \delta \end{bmatrix} \quad (\text{AIII-26})$$

La différence de population δ est un nombre réel compris entre -0.5 et 0.5 . La cohérence γ est un nombre complexe dont le module est toujours inférieur ou égal à $\sqrt{(0.5 + \delta)(0.5 - \delta)}$.

Il est particulièrement intéressant de calculer les 3 quantités suivantes :

$$\begin{aligned} \langle I_{\underline{x}} \rangle &= \frac{1}{2}(\gamma + \gamma^*) = \text{Re}(\gamma) \\ \langle I_{\underline{y}} \rangle &= \frac{i}{2}(-\gamma + \gamma^*) = \text{Im}(\gamma) \\ \langle I_{\underline{z}} \rangle &= \delta \end{aligned} \quad (\text{AIII-27})$$

Il apparaît clairement que la seule connaissance de l'orientation moyenne des dipôles magnétiques permet ici de déterminer entièrement la matrice densité $\underline{\rho}$ - chose fautive pour des spins supérieurs à 1/2 ou pour des spins 1/2 fortement couplés-.

On a ainsi coutume de définir un *vecteur d'aimantation* \vec{m} . Il s'agit de la somme vectorielle des moments dipolaires de tous les spins du système. Il a donc pour coordonnées $(N\gamma\hbar \langle I_{\underline{x}} \rangle, N\gamma\hbar \langle I_{\underline{y}} \rangle, N\gamma\hbar \langle I_{\underline{z}} \rangle)$ où N est le nombre de protons considérés. Un corollaire de ce qui précède est qu'il est possible de rendre compte de l'état du système indifféremment par la donnée de \vec{m} ou de $\underline{\rho}$.

La description par \vec{m} est souvent préférée, car elle autorise une représentation très visuelle des phénomènes. Néanmoins, nous aborderons par la suite certains aspects des choses pour lesquels cette description géométrique s'avère peu pratique. Nous aurons alors recours à $\underline{\rho}$.

1.2.3 L'équilibre thermique : la polarisation

Quand le système de spins est placé dans un champ magnétique \vec{B}_0 , le désordre thermique annule les cohérences, et les populations sur les deux niveaux d'énergie $| + \rangle$ et $| - \rangle$ s'équilibrent selon la distribution de Boltzmann :

$$\frac{0.5 + \delta}{0.5 - \delta} = e^{\frac{\gamma\hbar B_0}{k_B T}} \quad (\text{AIII-28})$$

$k_B = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann et T la température en Kelvins. L'opérateur densité vaut ainsi :

$$\underline{\rho}_{=0} = \frac{1}{e^{\frac{\gamma\hbar B_0}{2k_B T}} + e^{-\frac{\gamma\hbar B_0}{2k_B T}}} \begin{bmatrix} e^{\frac{\gamma\hbar B_0}{2k_B T}} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{\gamma\hbar B_0}{2k_B T}} \end{bmatrix} \quad (\text{AIII-29})$$

Une application numérique pour un champ de 2.35 T (champ auquel nous avons travaillé) à la température de 20°C nous donne $\delta = 3.9 \cdot 10^{-6}$ soit :

$$\underline{\rho}_{=0} = \begin{bmatrix} 0.5000039 & 0 \\ 0 & 0.4999961 \end{bmatrix} \quad (\text{AIII-30})$$

Nous en déduisons le vecteur d'aimantation à l'équilibre :

$$\vec{m}_0 \approx N\gamma\hbar \frac{\gamma\hbar}{4k_B T} \vec{B}_0 \approx 7.8 \cdot 10^{-6} N\gamma \frac{\hbar}{2} \vec{e}_z \quad (\text{AIII-31})$$

\vec{e}_z est le vecteur unitaire sans dimension donnant la direction de \vec{B}_0 . L'échantillon acquiert donc une aimantation colinéaire au champ magnétique appliqué. Néanmoins, loin de correspondre à une orientation massive des spins, cette polarisation reste extrêmement modeste puisqu'elle mobilise moins de 10 ppm de l'aimantation potentielle totale $N\gamma \frac{\hbar}{2} \vec{e}_z$. En outre, l'énergie associée à la polarisation des protons pour 1 mole de molécules d'eau est elle aussi très faible :

$$E_{zeeman} = 2 \times 6.02 \cdot 10^{23} \frac{(\gamma\hbar B_0)^2}{4k_B T} = 3.25 \cdot 10^{-7} \text{ J / mol} \quad (\text{AIII-32})$$

En RMN, le champ magnétique \vec{B}_0 ne perturbe donc quasiment pas le système et peut généralement être vu comme un moyen d'étude non-perturbatif de ce dernier.

1.2.4 Dynamique du spin : précession et relaxation

• Précession

En présence du seul champ magnétique \vec{B}_0 et hors phénomènes de relaxation, on peut déduire des équations de la mécanique quantique la loi d'évolution du vecteur \vec{m} :

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \gamma\vec{m} \wedge \vec{B}_0 \quad (\text{AIII-33})$$

Lorsque \vec{m} est écarté de sa valeur d'équilibre, il s'anime donc d'un mouvement de précession autour de \vec{B}_0 , à la pulsation de Larmor γB_0 .

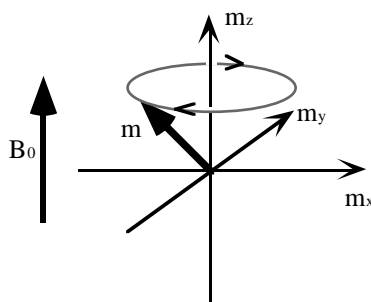


Figure AIII-2 : Précession du vecteur d'aimantation autour du champ magnétique principal \vec{B}_0 .

L'opérateur densité en précession libre obéit quant à lui à l'équation suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{\rho}}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\underline{\underline{H}}_Z, \underline{\underline{\rho}}(t)] = i [\underline{\underline{I}}_z, \underline{\underline{\rho}}(t)] \quad (\text{AIII-34})$$

Il évolue ainsi selon :

$$\underline{\underline{\rho}}(t) = \begin{pmatrix} 0.5 + \delta_{t=0} & \gamma_{t=0} e^{-i\omega_0 t} \\ \gamma_{t=0}^* e^{i\omega_0 t} & 0.5 - \delta_{t=0} \end{pmatrix} \quad (\text{AIII-35})$$

A la précession du vecteur d'aimantation correspond donc ici une oscillation des cohérences à la pulsation de Larmor.

• Relaxation

L'aimantation, tout en précessant, tend à revenir vers sa position d'équilibre. C'est le phénomène de relaxation, qui est essentiellement une manifestation des couplages dipolaires et de la mobilité des molécules d'eau. La relaxation dans un champ \vec{B}_0 statique fait intervenir deux processus du premier ordre, qui possèdent chacun leur propre temps caractéristique.

- La relaxation spin-réseau

Elle correspond au retour de la composante 'verticale' m_z de l'aimantation vers la valeur d'équilibre $m_{z0} = N\gamma\hbar \frac{\gamma\hbar}{4k_B T} B_0$. Son temps caractéristique est noté T_1 . Au cours du processus, le système de spins perd de l'énergie qui est transférée à l'eau sous forme de chaleur.

- La relaxation spin-spin

Elle correspond à la perte de la quantité d'aimantation horizontale $\sqrt{(m_x^2 + m_y^2)}$. Ce phénomène traduit une défocalisation des spins au niveau microscopique. Il ne met en jeu aucun transfert d'énergie, mais simplement une augmentation d'entropie du système. Son temps caractéristique est noté T_2 . T_2 est toujours inférieur ou égal à T_1 .

Relaxations spin-réseau et spin-spin sont indissociables de l'hypothèse de libre précession dans le champ \vec{B}_0 . En particulier lorsqu'on superpose à \vec{B}_0 un champ magnétique oscillant, -ce que nous ferons plus tard-, d'autres processus de relaxation sont alors à considérer qui font intervenir d'autres constantes de temps (Blicharski, 1972).

Dans l'eau, les temps T_1 et T_2 dépendent de la température, de la valeur du champ \vec{B}_0 -et donc, de la fréquence de Larmor-, et de la présence éventuelle d'espèces chimiques paramagnétiques à l'état dissout -oxygène moléculaire O_2 ou ions tels que Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} - qui, se couplant par interaction dipolaire avec les protons, peuvent abaisser considérablement leurs temps de relaxation. Dans l'eau 'pure', à 100MHz, fréquence que nous avons utilisée dans nos expériences, et à 20°C, T_1 et T_2 sont égaux et voisins de 3s.

• **Équations de Bloch et de Liouville-Von Neumann**

Précession et relaxation peuvent être conjointement décrits par l'équation phénoménologique de Bloch (1946) :

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = \gamma \vec{m} \wedge \vec{B}_0 - \frac{m_x}{T_2} \vec{e}_x - \frac{m_y}{T_2} \vec{e}_y - \frac{m_z - m_{z0}}{T_1} \vec{e}_z \quad (\text{AIII-36})$$

où \vec{e}_x , \vec{e}_y et \vec{e}_z sont les vecteurs unitaires des axes x y et z de l'espace.

D'un point de vue quantique, cette équation se transpose à l'opérateur densité et devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{\rho}}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\underline{\underline{H}}_Z(t), \underline{\underline{\rho}}(t)] - \underline{\underline{R}}(\underline{\underline{\rho}}(t) - \underline{\underline{\rho}}_{=0}) \quad (\text{AIII-37})$$

$\underline{\underline{R}}$ est dit 'super opérateur de relaxation de Redfield' (Ernst et al., 1987). C'est un tenseur d'ordre 4. Son action sur l'opérateur densité est ici simplement :

$$-\underline{\underline{R}}(\underline{\underline{\rho}}(t) - \underline{\underline{\rho}}_{=0}) = \begin{pmatrix} \frac{\delta_0 - \delta}{T_1} & -\frac{\gamma}{T_2} \\ -\frac{\gamma^*}{T_2} & -\frac{\delta_0 - \delta}{T_1} \end{pmatrix} \quad (\text{AIII-38})$$

où δ_0 est le déséquilibre de populations à l'équilibre thermodynamique. Les temps de relaxation T_1 et T_2 apparaissent donc respectivement comme les temps de relaxation des populations et des cohérences de la matrice densité.

1.2.5 Dynamique du spin mobile : diffusion

• **Définition locale de l'opérateur densité et du vecteur d'aimantation**

Dans un système de grandes dimensions il est possible -et souvent plus pertinent- de définir l'opérateur densité et le vecteur d'aimantation comme des grandeurs locales.

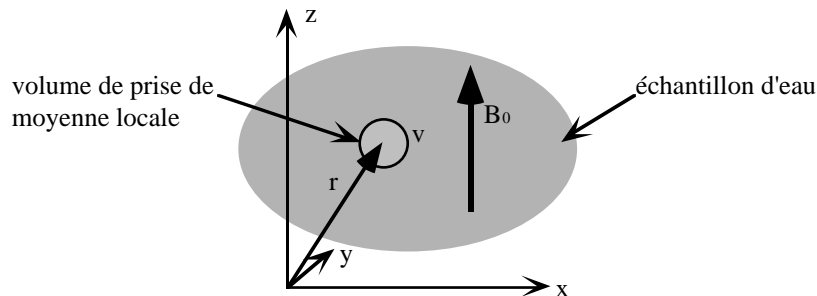


Figure AIII-3 : Volume élémentaire de moyennage permettant de définir des grandeurs locales d'aimantation dans un système de spins.

Un volume v ayant été défini autour de chaque position \vec{r} de l'espace, on définit :

- $\underline{\underline{\rho}}(\vec{r}, t)$ l'opérateur densité du système des spins situés dans le volume v . Il reste sans dimension.

- $\vec{M}(\vec{r}, t)$ l'aimantation totale du volume v divisée par v . Il s'agit maintenant d'une aimantation par unité de volume, c'est à dire d'une densité d'aimantation.

Tout comme lorsqu'on définit des grandeurs locales en mécanique des fluides, le volume v doit être choisi suffisamment grand pour englober un grand nombre de spins, tout en restant de petite taille par rapport aux échelles de longueur pertinentes du problème étudié.

• Le point de vue classique : Équation de Bloch-Torrey

Les grandeurs locales que sont $\underline{\underline{\rho}}(\vec{r}, t)$ et $\vec{M}(\vec{r}, t)$ ont pour support les molécules d'eau et accompagnent ces dernières lors de leurs mouvements. En l'absence de convection, seule l'autodiffusion importe, et Torrey (1956) a proposé pour en tenir compte d'introduire dans l'équation de Bloch un terme Laplacien :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_0 - \frac{M_x}{T_2} \vec{e}_x - \frac{M_y}{T_2} \vec{e}_y - \frac{M_z - M_{z0}}{T_1} \vec{e}_z + D_0 \Delta \vec{M} \quad (\text{AIII-39})$$

M_{z0} est la densité d'aimantation à l'équilibre et vaut :

$$M_{z0} \approx n \frac{\gamma^2 \hbar^2}{4k_B T} B_0 \quad (\text{AIII-40})$$

avec $n = 6.69 \cdot 10^{28}$ protons / m^3 la densité de protons dans l'eau.

Précisons que la diffusion dont il est question ici n'est pas exclusivement celle des molécules d'eau, mais plus généralement celle de l'aimantation des spins. Elle inclue en particulier un second phénomène dit de *diffusion de spin*, qui trouve son origine dans les couplages dipolaires et indirects, et qui induit une diffusion d'aimantation même en absence de mouvement des molécules d'eau. Dans nos conditions d'expériences, l'article de Torrey (1956) permet d'estimer le coefficient de diffusion relatif à ce deuxième phénomène à quelques $10^{-21} m^2 s^{-1}$. Cette valeur est en fait complètement négligeable devant le coefficient d'autodiffusion de l'eau à 20°C, qui a été mesuré à $2.01 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$ par Krynicky et al. (1978). La diffusion de spin pourra donc être occultée dans nos expériences, ce qui explique pourquoi le coefficient de diffusion D_0 de l'équation de Bloch a été noté de la même manière que le coefficient d'autodiffusion du liquide.

• Le point de vue quantique : Équation de Liouville avec diffusion

Zientara et Freed (1980) ont proposé de transposer l'idée de Torrey à l'équation de Liouville-Von Neumann pour l'opérateur densité :

$$\frac{\partial}{\partial t} \underline{\underline{\rho}}(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[\underline{\underline{H}}_Z, \underline{\underline{\rho}}(t) \right] - \underline{\underline{R}} \cdot \left(\underline{\underline{\rho}}(t) - \underline{\underline{\rho}}_0 \right) + D_0 \begin{pmatrix} \Delta \delta & \Delta \gamma \\ \Delta \gamma^* & -\Delta \delta \end{pmatrix} \quad (\text{AIII-41})$$

Un point important de ces deux modèles classique et quantique est qu'ils permettent de prendre en compte une distribution de champ magnétique \vec{B}_0 inhomogène à travers l'espace, et donc, de décrire de 'vraies' conditions expérimentales. Deux autres remarques peuvent également être faites, qui seront fondamentales par la suite :

- Lorsque \vec{B}_0 garde même direction en tout point de l'échantillon -ce qui est en général vrai expérimentalement-, les deux composantes horizontale et verticale de la densité d'aimantation (respectivement, les cohérences et les populations) évoluent de manière indépendante.

- En précession libre avec relaxation, seule la composante horizontale de la densité d'aimantation (les cohérences) est sensible au champ \vec{B}_0 , et donc aux éventuelles inhomogénéités de champ magnétique.

Nous discutons à présent des conditions aux limites de ces équations lorsque l'échantillon d'eau est confiné dans un système de parois (milieu poreux ou simple tube à essai).

1.2.6 Interactions avec la surface en milieu confiné

• Interactions de surface dans les macropores

En milieu poreux saturé d'eau, lorsque les pores sont suffisamment gros pour que l'on puisse y définir en tout point un opérateur densité et une densité d'aimantation, les interfaces tiennent essentiellement deux rôles. Vis à vis du transport des molécules d'eau, ce sont bien entendu toujours des barrières infranchissables. Vis à vis de l'aimantation, elles sont également des lieux où les spins des protons peuvent développer des interactions spécifiques avec le matériau poreux lui-même. Divers types d'interactions peuvent être rencontrés :

- l'*adsorption* des molécules d'eau sur la surface, qui leur impose une dynamique particulière dans une couche de quelques épaisseurs moléculaires (Kimmich et Weber, 1993).

- l'*interaction dipolaire* directe des spins des protons avec des noyaux d'éléments situés derrière l'interface (Whaley et al., 1996).

- l'interaction dipolaire des spins des protons avec les électrons de *centres paramagnétiques* tels que *Cu II*, *Mn II* et *Fe III* situés derrière l'interface (Brownstein et Tarr, 1979, De Gennes, 1982, Philippot et al., 1998).

- l'*échange chimique* des protons de l'eau avec d'éventuelles fonctions chimiques de surface, qui fait que pendant un instant, les protons font partie du matériau (Whaley et al., 1996).

Ces interactions modifient fortement la nature et/ou la dynamique de l'Hamiltonien des spins, et accélèrent généralement la cinétique de relaxation au voisinage de l'interface. Deux formalismes théoriques sont fréquemment rencontrés pour en rendre compte.

• Le modèle d'échange à 2 zones

Il distingue au voisinage de l'interface une couche de liquide perturbée, d'épaisseur e typiquement de l'ordre de quelques tailles moléculaires. Le liquide y

possède des temps de relaxation 'de surface' T_{1s} et T_{2s} en général inférieurs aux valeurs 'bulk' T_1 et T_2 . Les molécules peuvent diffuser librement entre cette couche et l'intérieur du pore. D'Orazio et al. (1989, 1990) ont rapporté des études expérimentales sur de l'eau dans des silices poreuses, qui semblent conforter la pertinence d'une telle modélisation avec comme épaisseur de couche $e = 1$ taille moléculaire.

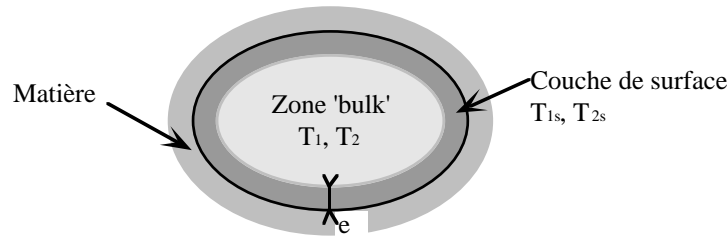


Figure AIII-4 : Relaxation en milieu macroporeux : modèle d'échange à 2 zones

• Le modèle de relaxivité de surface

Lorsque les pores sont suffisamment gros, il est possible de négliger au plan géométrique l'épaisseur de la couche de liquide perturbée et de faire un modèle de relaxation purement surfacique (Brownstein et Tarr, 1977, 1979). Les conditions aux limites alors obtenues pour la densité d'aimantation sont :

$$D_0 \vec{n} \cdot \vec{\nabla} M_z = \mu_1 (M_{z0} - M_z) \quad \text{pour l'aimantation 'verticale'} \quad (\text{AIII-42})$$

$$\begin{cases} D_0 \vec{n} \cdot \vec{\nabla} M_x = -\mu_2 M_x \\ D_0 \vec{n} \cdot \vec{\nabla} M_y = -\mu_2 M_y \end{cases} \quad \text{pour l'aimantation 'horizontale'} \quad (\text{AIII-43})$$

où \vec{n} est la normale à l'interface orientée vers le solide, et μ_1 et μ_2 des *relaxivités surfaciques* homogènes à des ms^{-1} . Elles dépendent du couple fluide-surface, de la température, de la fréquence de Larmor, et éventuellement d'autres paramètres physico-chimiques (pH, force ionique, ...). Il ne nous paraît pas évident a priori que μ_1 et μ_2 -et de même T_{1s} et T_{2s} - ne dépendent pas de l'orientation de la surface par rapport au champ magnétique. Néanmoins, tous les auteurs que nous avons rencontrés considèrent μ_1 et μ_2 comme des constantes.¹

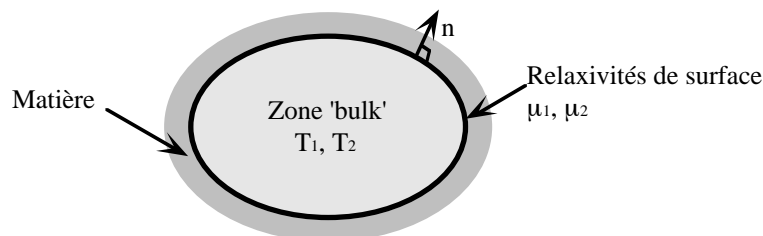


Figure AIII-5 : Relaxation en milieu macroporeux : modèle de relaxivité de surface

¹ Dans une communication très récente, Ryu (2000) vient de rapporter sur la base de simulations numériques de dynamique brownienne que des effets anisotropes pourraient apparaître à bas champ quand le couplage avec l'interface est d'origine dipolaire-paramagnétique.

Même si nous le faisons pas ici, il est bien entendu possible de transposer ces deux types de description à l'opérateur densité.

• Cas de confinement extrêmes

Lorsque les pores sont suffisamment petits (typiquement, quelques tailles moléculaires), c'est la dynamique de tout l'ensemble du fluide qui est modifiée, et ce, même en l'absence d'interaction autre que stérique avec l'interface. Il n'est alors plus possible de distinguer eau de surface et eau intérieure au pore. La description de la relaxation du fluide par l'équation de Bloch-Torrey n'est plus pertinente. La relaxation doit alors être vue comme un phénomène global concernant toutes les molécules à la fois. Les temps de relaxation transversaux et longitudinaux diffèrent en général de ceux de l'eau non-confinée et sont fortement liés à la géométrie du réseau poreux (Korb et al., 1994, Delville et Letellier, 1995).

1.3 Aspects techniques de la RMN du proton de l'eau

1.3.1 La sonde RMN

Une sonde RMN est un ensemble de bobines et d'antennes qui entourent l'échantillon et qui baignent avec ce dernier dans le champ magnétique \vec{B}_0 . La figure ci-après donne une représentation schématique de la sonde utilisée dans nos expériences.

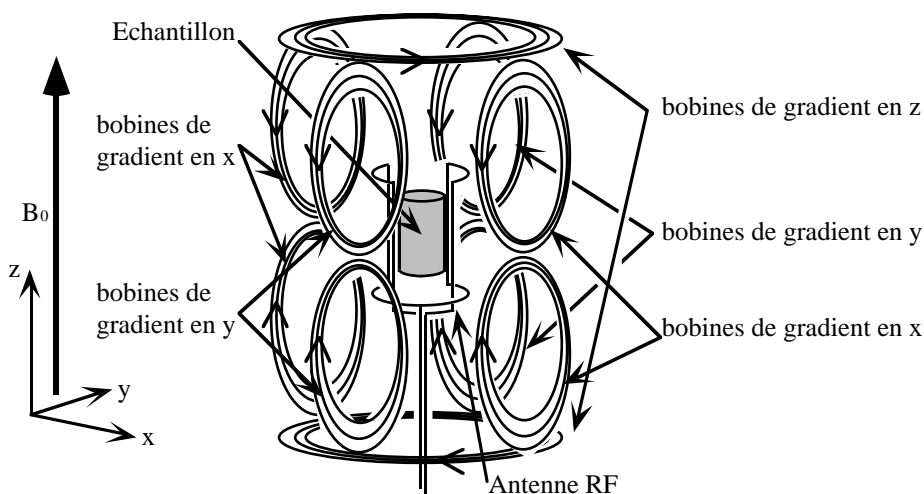


Figure AIII-6 : Système de bobines entourant l'échantillon dans le spectromètre RMN. Les flèches sur les bobines de gradients indiquent le sens de circulation du courant lors de leur activation.

Pratiquement au contact de l'échantillon, une antenne radiofréquence de type 'selle de cheval' permet de 'communiquer' avec ce dernier à la fréquence de Larmor. Sa géométrie est conçue pour créer dans l'échantillon, lorsqu'elle est parcourue par un courant, un champ magnétique \vec{B}_1 orthogonal à \vec{B}_0 le plus homogène possible. Nous supposons pour la suite que \vec{B}_1 est aligné avec l'axe des x .

Tout autour, disposées à la surface d'un cylindre, se trouvent 10 bobines de gradients qui peuvent être alimentées à tout moment en courant continu. Elles forment 3

groupes indépendants, qui permettent chacun de créer dans l'échantillon des gradients de la composante verticale du champ magnétique dans chacune des 3 directions d'espace x , y et z .

Chaque bobinage permet d'effectuer sur le système de spins un certain nombre d'actions élémentaires. Ce sont des combinaisons synchronisées de celles-ci - couramment appelées séquences- qui permettent de réaliser les expériences de RMN proprement dites.

1.3.2 Pulse radiofréquence 'dur' et transferts de cohérence

Le pulse radio fréquence 'dur' est une oscillation sinusoïdale du champ transverse \vec{B}_1 . Il est d'enveloppe carrée et s'effectue à une pulsation ω la plus proche possible de la pulsation de Larmor ω_0 . Il est défini par sa durée T , son amplitude B_{10} , et sa phase φ .

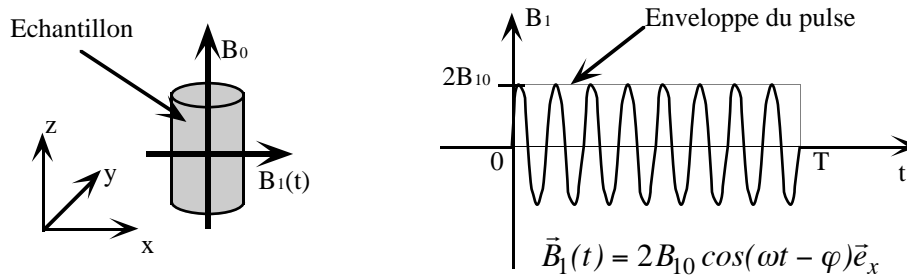


Figure AIII-7 : Génération d'un pulse dur au moyen de l'antenne RF

Pendant le pulse, le champ magnétique ressenti par les spins devient :

$$\vec{B}_{total}(t) = B_0 \vec{e}_z + 2B_{10} \cos(\omega t - \varphi) \vec{e}_x \quad (\text{AIII-44})$$

et l'Hamiltonien du système -hors phénomènes de relaxation- s'écrit :

$$\underline{H}_{tot}(t) = -\gamma \hbar B_0 I_{\underline{z}} - 2\gamma \hbar B_{10} \cos(\omega t - \varphi) I_{\underline{x}} \quad (\text{AIII-45})$$

• Action du pulse RF sur le vecteur densité d'aimantation - pulses π et $\pi/2$

Il est commode pour décrire l'action du pulse radiofréquence de se placer dans le 'repère tournant'. Il s'agit du repère $(x \odot y \odot z \odot)$ dont l'axe vertical est encore aligné sur le champ magnétique \vec{B}_0 , et qui, dans le repère du laboratoire, tourne autour de cet axe à la vitesse angulaire ω .

Dans ce repère, tout se passe pendant le pulse comme si les spins voyaient un champ magnétique statique \vec{B}_{eff} , somme d'une composante verticale $(\omega_0 - \omega) / \gamma$ qui traduit l'écart pouvant exister entre la fréquence du pulse et la fréquence de Larmor, et d'une composante horizontale de norme B_{10} faisant un angle φ avec l'axe des x (B_{10} et φ désignent toujours ici l'amplitude et la phase du pulse). Dans le repère tournant, le

vecteur densité d'aimantation entame alors un mouvement de précession autour du champ \vec{B}_{eff} , à la pulsation $\omega_1 = \gamma B_{eff}$ selon :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}_{eff} \quad (AIII-46)$$

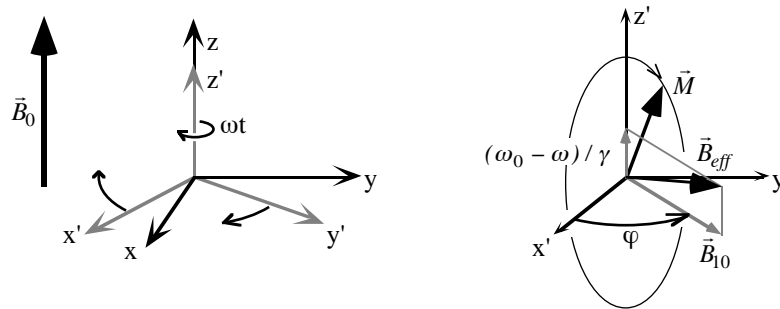


Figure AIII-8 : A gauche : rotation du repère tournant $(x' \odot y' \odot z')$ dans le repère (x, y, z) du laboratoire. A droite : précession du vecteur d'aimantation autour du champ effectif dans le repère tournant pendant le pulse radiofréquence.

Dans de bonnes conditions expérimentales, \vec{B}_{eff} est pratiquement horizontal. Il est donc possible au moyen d'un seul pulse radiofréquence de basculer toute l'aimantation de l'échantillon dans une direction donnée -fixée par la phase du pulse- et avec un angle choisi à l'avance -fixé par le temps d'application du pulse-. Deux angles de bascule sont particulièrement utilisés :

- le pulse $\pi/2$, correspondant à un temps d'application $T = \pi / (2\gamma B_{10})$, qui permet par exemple de basculer dans le plan horizontal un vecteur d'aimantation initialement à l'équilibre le long de l'axe z.

- le pulse π , correspondant à un temps d'application $T = \pi / (\gamma B_{10})$, qui effectue sur \vec{M} une opération de symétrie par rapport à l'axe du champ \vec{B}_{eff} .

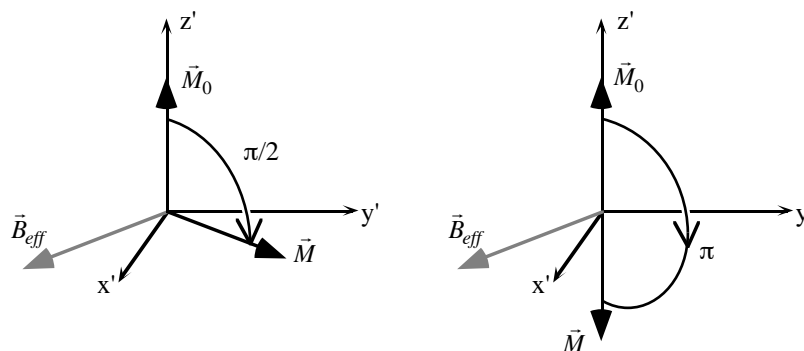


Figure AIII-9 : Action d'un pulse radiofréquence sur une aimantation initialement relaxée. A gauche : le pulse $\pi/2$ bascule l'aimantation dans le plan $x' \odot y'$. A droite : le pulse π poursuit la manoeuvre jusqu'au retournement complet de l'aimantation.

Dans nos conditions expérimentales, leurs durées respectives étaient de $2.5\mu s$ et $5\mu s$. Ces temps, très courts devant les temps de relaxation de l'eau -typiquement de l'ordre de la seconde- justifient le fait que nous n'ayons pas parlé ici des phénomènes de relaxation. Nous rappelons cependant que les mécanismes qui seraient à prendre en compte pendant les pulses n'ont rien à voir avec les relaxations spin-spin et spin-réseau décrites dans le cas de la précession libre (Blicharski, 1972), et sortiraient du cadre de l'équation de Bloch.

• Action sur l'opérateur densité - transfert de cohérence

Là encore, il est commode de se placer dans le repère tournant. On effectue pour cela sur l'opérateur densité le changement de variable suivant :

$$\underline{\underline{\rho}}(t) = e^{i\omega t I_z} \underline{\underline{\rho}}(t) e^{-i\omega t I_z} \quad (\text{AIII-47})$$

En l'absence de pulse (et de relaxation) $\underline{\underline{\rho}}(t)$ s'exprime à partir des coefficients de $\underline{\underline{\rho}}$ à l'origine des temps selon :

$$\underline{\underline{\rho}}(t) = \begin{pmatrix} 0.5 + \delta_{t=0} & \gamma_{t=0} e^{-i(\omega_0 - \omega)t} \\ \gamma_{t=0}^* e^{i(\omega_0 - \omega)t} & 0.5 - \delta_{t=0} \end{pmatrix} \quad (\text{AIII-48})$$

Ainsi, en précession libre, quand $\omega = \omega_0$, de même qu'un vecteur aimantation qui précesse autour de \vec{B}_0 paraîtrait immobile dans le repère tournant, $\underline{\underline{\rho}}(t)$ est lui-même un opérateur constant de l'espace des spins.

L'application à la date t_0 d'un pulse radiofréquence de durée T opère sur $\underline{\underline{\rho}}(t)$ la transformation :

$$\underline{\underline{\rho}}(t_0 + T) = \underline{\underline{U}}(T) \underline{\underline{\rho}}(t_0) \underline{\underline{U}}^*(T) \quad (\text{AIII-49})$$

où $\underline{\underline{U}}(T)$ est un opérateur unitaire qui peut se calculer en résolvant l'équation de Liouville (Ernst et al., 1987). Le pulse peut donc être vu comme une transformation linéaire de l'opérateur densité par laquelle chaque coefficient de $\underline{\underline{\rho}}(t)$ à la date $t_0 + T$ devient une combinaison linéaire des coefficients de $\underline{\underline{\rho}}(t)$ à la date t_0 . Par exemple, si nous notons l'état des spins à l'instant $t = 0$:

$$\underline{\underline{\rho}}(t = 0) = \begin{pmatrix} 0.5 + \delta & \gamma_2 \\ \gamma_1 & 0.5 - \delta \end{pmatrix} \quad (\text{AIII-50})$$

celui ci devient sous l'effet d'un pulse $\pi/2$ 'parfait' de phase φ :

$$\underline{\underline{\rho}}(T_{\pi/2}) = \begin{pmatrix} 0.5 + \frac{i}{2}(\gamma_2 e^{-i\varphi} - \gamma_1 e^{i\varphi}) & i\delta e^{i\varphi} + \frac{1}{2}(\gamma_2 + \gamma_1 e^{2i\varphi}) \\ -i\delta e^{-i\varphi} + \frac{1}{2}(\gamma_1 + \gamma_2 e^{-2i\varphi}) & 0.5 - \frac{i}{2}(\gamma_2 e^{-i\varphi} - \gamma_1 e^{i\varphi}) \end{pmatrix} \quad (\text{AIII-51})$$

et sous l'effet d'un pulse π parfait de phase φ :

$$\underline{\underline{\rho}}(T_{\pi}) = \begin{pmatrix} 0.5 - \delta & \gamma_1 e^{2i\varphi} \\ \gamma_2 e^{-2i\varphi} & 0.5 + \delta \end{pmatrix} \quad (\text{AIII-52})$$

Le concept fondamental sous jacent est celui de *transfert de cohérence* (Bain, 1984, Bodenhausen et al., 1984, Ernst et al., 1987) : au cours d'une expérience de RMN, γ_1 , δ et γ_2 se comportent comme des 'canaux' sur lesquels circule sous forme de nombre complexe un 'signal' porteur d'informations sur le système -on appelle γ_1 , δ et γ_2 cohérences d'ordre -1, 0 et 1 respectivement par abus de langage-. En régime de précession libre chaque ordre de cohérence évolue indépendamment des autres et récupère dans l'amplitude et la phase de son signal des informations physiques d'une manière qui lui est spécifique. Le pulse agit comme un 'aiguillage' qui permet en cours d'expérience de prendre l'information récoltée sur un ordre donné et de l'envoyer sur un autre, ou éventuellement de laisser l'information sur le même ordre mais en lui imposant un déphasage. Il est d'usage de représenter graphiquement les 3 ordres comme une portée le long de laquelle on avance au cours du temps.

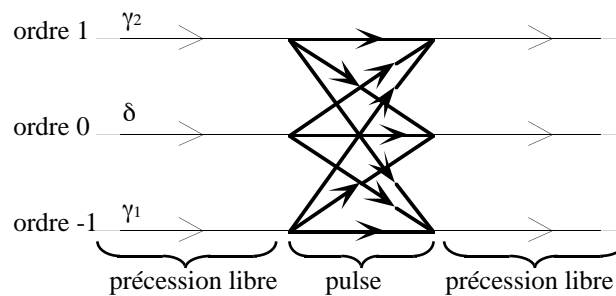


Figure AIII-10 : Représentation graphique du pulse comme un transfert d'information entre les 3 ordres de cohérence

De ce nouveau point de vue, le transfert de cohérence d'un ordre p à un ordre q se caractérise à présent par :

- un **rendement**, c'est à dire la fraction d'information effectivement transférée au cours du pulse, au plus égale à 1. Le pulse $\pi/2$ peut ainsi être vu comme le pulse qui optimise les transferts $-1 \leftrightarrow 0$ et $0 \leftrightarrow 1$, et le pulse π comme celui qui optimise les transferts $-1 \leftrightarrow 1$ et $0 \leftrightarrow 0$. Le rendement ne dépend que de l'intensité et de la durée du pulse, mais pas de sa phase φ .

- un **déphasage**, dont on montre qu'il vaut $(q - p)\varphi$, auquel peut s'ajouter un terme constant.

NB : Il peut paraître surprenant ici de distinguer γ_1 et γ_2 , alors même que ceux-ci sont conjugués l'un de l'autre. Nous verrons en fait qu'il est possible expérimentalement -et artificiellement- de distinguer les ordres de cohérence -1 et 1, ainsi que de faire transiter une information à valeur complexe sur l'ordre de cohérence 0 alors même que δ est un nombre réel.

1.3.3 L'acquisition du signal

• Principe

L'aimantation totale de l'échantillon s'écrit à tout instant comme somme des contributions des densités d'aimantation locales :

$$\vec{m}_{total}(t) = \int_{\vec{r} \in \text{échantillon}} \vec{M}(\vec{r}, t) d^3r \quad (\text{AIII-53})$$

A l'équilibre thermodynamique, elle est en général trop faible pour être mesurée directement. En revanche, lorsque l'aimantation est mise hors d'équilibre (par exemple, au moyen d'un ou plusieurs pulses RF), la précession locale des densités d'aimantation $\vec{M}(\vec{r}, t)$ fait que la composante 'horizontale' de $\vec{m}_{total}(t)$ tourne elle-même à la pulsation de Larmor autour du champ \vec{B}_0 . Il en résulte des fluctuations radiofréquences de champ magnétique autour de l'échantillon qui peuvent alors être détectées par l'antenne RF. Le signal est maximal lorsque les composantes horizontales des aimantations locales sont préférentiellement orientées selon une même direction (on dit alors qu'elles sont 'focalisées'). La chaîne d'acquisition est la suivante :

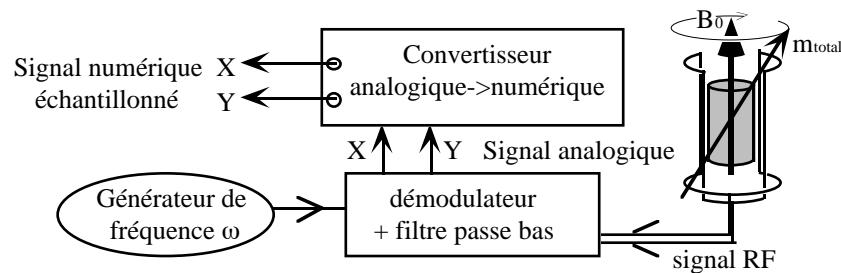


Figure AIII-11 : Circuit d'acquisition du signal dans un spectromètre RMN. Seule la composante horizontale de \vec{m}_{total} est détectée.

Le signal de précession radiofréquence (~ 100 MHz) est amplifié, démodulé à la pulsation ω (la même que celle des pulses) de sorte à être décalé vers les basses fréquences (moins de 100KHz), puis filtré avant d'être digitalisé et échantillonné à intervalles réguliers. L'appareil utilisé dans cette thèse effectue une détection dite 'en quadrature'. A partir d'un seul signal RF, il fournit deux signaux X et Y qui correspondent à une mesure virtuelle des composantes horizontales de $\vec{m}_{total}(t)$ respectivement selon les axes x et $-y$ du repère tournant. Tout se passe ainsi comme si on effectuait dans l'opérateur densité $\underline{\rho}(t)$ du repère tournant une mesure directe de γ_1 , c'est à dire une mesure du signal du niveau de cohérence -1, ou pour être plus précis, de l'intégrale du γ_1 local à travers tout l'échantillon. Le signal complexe basse fréquence $X + iY$ obtenu est appelé FID (Free Induction Decay). Il peut s'observer par la simple expérience suivante :

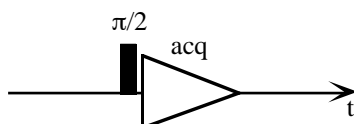


Figure AIII-12 : Dans cette représentation graphique, les événements successifs de la séquence RMN sont disposés chronologiquement le long de l'axe des temps. Le rectangle noir symbolise un pulse RF, et le triangle, une période d'acquisition de signal.

• **Spectre 1D, largeur de raie et temps de défocalisation T_2^***

Dans l'expérience ci-dessus, la FID et sa transformée de Fourier rapide par rapport au temps ont typiquement la forme suivante :

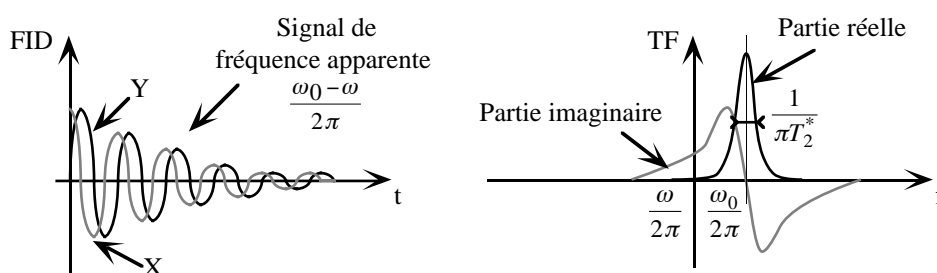


Figure AIII-13 : A gauche : FID mesurée. A droite : sa transformée de Fourier. La partie réelle de cette dernière (en trait noir) constitue le 'spectre 1D'.

Le signal reste détectable tant que les densités d'aimantation -initialement basculées dans la même direction par le pulse $\pi/2$ initial- restent focalisées. Or, le champ \vec{B}_0 n'est jamais rigoureusement homogène, et les densités d'aimantation ne précèdent pas toutes exactement à la même vitesse (sur notre spectromètre des différences de 100Hz sont courantes à l'intérieur d'un même échantillon). Quelques millisecondes suffisent ainsi à défocaliser l'ensemble : le signal RMN macroscopique disparaît alors même qu'à l'échelle microscopique, aucune relaxation spin-spin notable n'a eu lieu. Le temps caractéristique de décroissance de la FID par défocalisation est noté T_2^* .

La forme temporelle de la FID est en général extrêmement tributaire des conditions d'expérience -et n'a souvent rien d'exponentiel-, de sorte qu'il n'existe pas de définition propre de T_2^* . Celui-ci est souvent mesuré à même la transformée de Fourier du signal. En effet, la partie réelle de celle-ci, encore dite 'spectre 1D' de l'échantillon, se présente -après une éventuelle correction de phase- comme un pic positif dont la largeur à mi-hauteur donne une mesure exacte de T_2^* dans le cas monoexponentiel.

• **Intensité et traitement du signal RMN**

Très souvent dans nos expériences, nous aurons à calculer sur des FID une "intensité de signal". Dans l'hypothèse où les FID ne diffèrent que par leur amplitude et éventuellement par leur signe, mais pas par leur forme, on peut imaginer pour cette intensité autant de définitions qu'il y a de moyens de faire des combinaisons linéaires

des différents points d'acquisition. Cependant, toutes les définitions ne se valent pas en ce qui concerne le rapport signal sur bruit. Ernst et al. (1987) ont montré qu'un des meilleurs moyens de calculer une intensité consiste à :

- 1 - faire le produit de chaque FID par l'exponentielle $t \mapsto \exp(-t/T_2^*)$
- 2 - faire une transformée de Fourier rapide des FID ainsi transformées
- 3 - après une éventuelle correction de phase, lire l'intensité des FID sur les spectres 1D au sommet des pics.

Les paramètres d'acquisition (vitesse d'échantillonnage, nombre de points) influent ensuite très peu sur le rapport signal sur bruit, pour peu que les FID soient échantillonnées 'en entier', et 'proprement', i.e. sur au moins quelques dizaines de points.

1.3.4 Le pulse de gradient

• Modification des équations de précession

Le pulse de gradient consiste à superposer pendant un court instant au champ magnétique \vec{B}_0 un champ magnétique inhomogène dont la composante verticale présente un gradient uniforme. Il est réalisé en injectant un courant de type 'créneau' dans les bobines de gradient. Pour le système de spin, tout se passe comme si le champ magnétique \vec{B}_0 devenait :

$$\vec{B}_0 \rightarrow (B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r}) \vec{e}_z \quad (\text{AIII-54})$$

où \vec{G} définit la direction du gradient et \vec{r} est le vecteur d'espace. Pendant le pulse, les spins peuvent être considérés en précession libre, et l'équation de Bloch continue à s'appliquer :

$$\frac{d\vec{M}}{dt}(\vec{r}, t) = \gamma \vec{M} \wedge \left[(B_0 + \vec{G} \cdot \vec{r}) \vec{e}_z \right] - \frac{M_x}{T_2} \vec{e}_x - \frac{M_y}{T_2} \vec{e}_y - \frac{M_z - M_{z0}}{T_1} \vec{e}_z + D_0 \Delta \vec{M} \quad (\text{AIII-55})$$

• Vrillage de l'aimantation

Le pulse de gradient a pour effet de défocaliser de manière contrôlée les composantes horizontales des densités d'aimantation à travers l'échantillon. Considérons par exemple la séquence ci-après où nous observons dans le repère tournant le profil vertical d'aimantation d'un échantillon d'eau non confinée : l'aimantation initialement au repos (1) est basculée dans le plan horizontal par le pulse radio fréquence (2).

Au cours du pulse de gradient en z , les aimantations locales en haut et en bas de l'échantillon précessent à des vitesses différentes. Il en résulte un profil d'aimantation en hélice (3) dont le vecteur d'onde \vec{q} est proportionnel à l'aire du gradient :

$$\vec{q} = -\gamma \int_{t_1}^{t_2} \vec{G}(t) dt \quad (\text{AIII-56})$$

Le profil hélicoïdal se retrouve sur les cohérences de la matrice densité locale :

$$\gamma_1(\vec{r}) \rightarrow \gamma_1(\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad \gamma_2(\vec{r}) \rightarrow \gamma_2(\vec{r})e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (\text{AIII-57})$$

Un point remarquable est que le pulse de gradient 'vrille' γ_1 et γ_2 dans des sens différents. Il est en revanche sans effet sur la composante verticale de l'aimantation -et donc, sur l'ordre de cohérence 0-

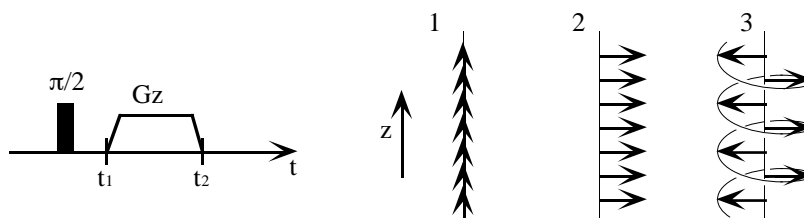


Figure AIII-14 : 'Vrillage' de l'aimantation horizontale par un pulse de gradient

• Courants de Foucault

Une difficulté expérimentale inhérente à l'utilisation des pulses de gradient est l'apparition de courants de Foucault dans d'éventuels éléments métalliques entourant la sonde (voire directement dans les bobines de la sonde). Ils sont induits par les brusques variations de champ magnétique en début et fin de pulse. Toujours proportionnels à l'intensité du pulse, ils peuvent perdurer consécutivement à ce dernier et sont eux même susceptibles de créer dans l'échantillon un champ magnétique inhomogène. Ceci peut être gênant à double titre (Callaghan, 1991, Callaghan et al., 1980, Gibbs et Johnson, 1991, Hrovat et Wade, 1981a,b) :

- Ce champ magnétique doit en toute rigueur être pris en compte dans l'intégrale temporelle du pulse de gradient. En général, il est suffisamment faible pour être négligé dans l'estimation du vecteur \vec{q} ci-dessus. Il devient en revanche crucial lorsqu'on cherche à faire se compenser deux pulses de gradients successifs et que leurs aires doivent alors correspondre parfaitement.

- Lorsqu'on cherche à faire une acquisition de signal juste après un pulse de gradient, ce champ magnétique occasionne des défocalisations résiduelles d'aimantation qui déforment de manière importantes la FID, jusqu'à la rendre inobservable.

Le temps nécessaire à la dissipation des courants de Foucault est donc une caractéristique importante du matériel utilisé. Différentes solutions techniques existent aujourd'hui pour le rendre aussi bref que possible (Callaghan, 1991). Nous l'avons mesuré sur notre appareil au moyen de la séquence suivante (Braun et al., 1998) :

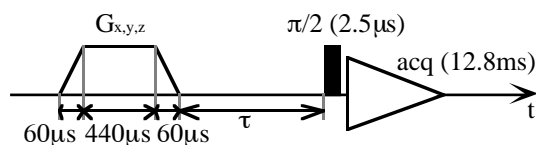


Figure AIII-15 : Séquence RMN permettant de mesurer le 'temps de courants de Foucault' après un pulse de gradient.

Un pulse de gradient est généré au maximum de la puissance disponible (180 G/cm sur notre appareil). Sa forme en trapèze est imposée par le besoin de l'appareil d'un certain laps de temps pour établir un courant donné dans les bobines de gradient. La forme de la FID est observée en fonction du temps d'attente τ entre le pulse de gradient et la séquence d'acquisition.

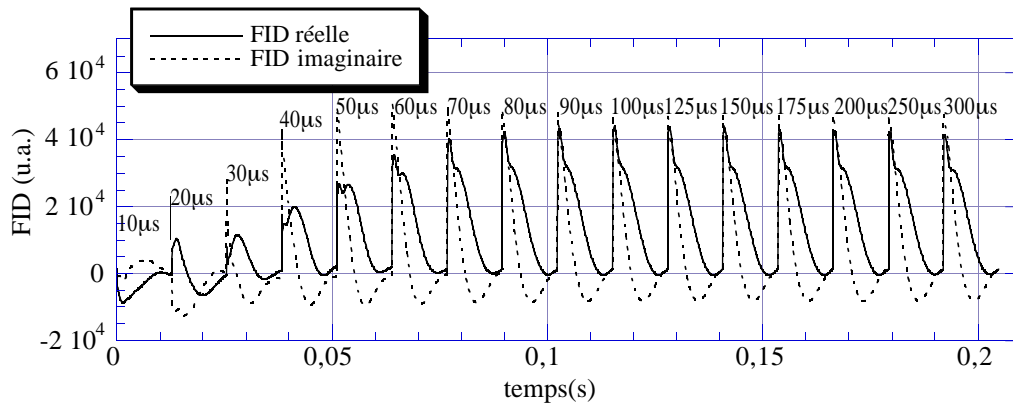


Figure AIII-16 : Dans ce graphe sont présentées côte à côte 16 FID obtenues pour 16 valeurs croissantes de l'intervalle séparant le pulse de gradient et le pulse $\pi/2$. Gradient généré selon z .

Nous voyons que la FID ne subit plus de modification notable au delà d'un temps d'attente de $100\mu s$. Un délai similaire a été observé pour les gradients en x et en y .

1.3.5 Le chemin de cohérence et sa sélection

Le majorité des expériences de RMN consistent, au moyen d'une série d'impulsions radiofréquences et de pulses de gradients, à faire 'vivre une aventure' à un signal sur les différents ordres de cohérence, de sorte à ce qu'il récupère dans sa phase et son module certaines informations physiques sur le système, puis à lire cette information au moyen d'une ou plusieurs acquisitions de signal. En général, à un instant donné de la séquence, seul le signal porté par un ordre de cohérence particulier nous intéresse.

L'expérience de RMN est ainsi définie par :

- la *chronologie des impulsions R.F.* et de gradient à réaliser
- un *chemin de cohérence* : c'est l'itinéraire que doit suivre le signal sur la 'portée à 3 lignes' présentée précédemment.

En général, les pulses radiofréquence -même parfaits- n'effectuent pas les transferts de cohérence de manière sélective. Au moment de l'acquisition, des signaux ayant suivis des chemins différents peuvent donc se retrouver mélangés. Il importe de savoir détecter au mieux le signal désiré tout en éliminant les signaux parasites. La combinaison de plusieurs techniques permet d'y parvenir.

• L'écho de spin

Pour qu'un signal RMN soit détectable, il est nécessaire que les aimantations horizontales à travers l'échantillon soient préférentiellement orientées selon une même direction. Cet état focalisé ne dure qu'un bref instant à cause des inhomogénéités de champ \vec{B}_0 . Hahn (1950) a montré que cette défocalisation était réversible. On peut en effet faire en sorte qu'en cours de séquence l'aimantation se refocalise et recrée un signal : c'est l'écho. Tout comme la FID, l'écho ne dure qu'un temps de l'ordre de T_2^* . La séquence d'écho la plus simple est celle dite d'écho de Hahn.

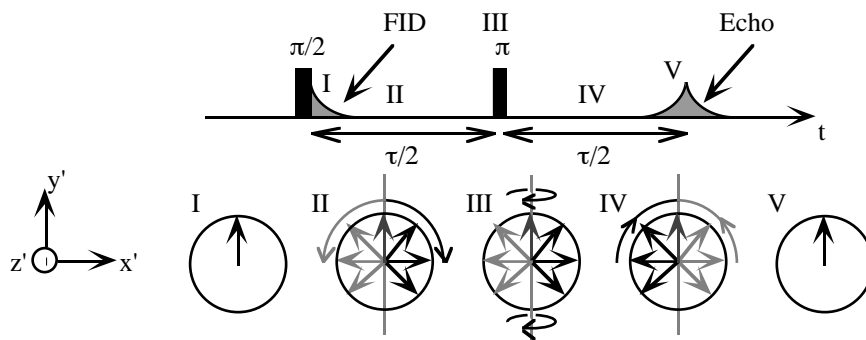


Figure AIII-17 : Au dessus : séquence d'impulsions de l'écho de Hahn. Au dessous : vue de dessus des vecteurs densité d'aimantation dans le repère tournant ($x'y'z'$) en cours de séquence. Les vecteurs d'aimantation qui précèdent le plus vite sont en noirs, et les plus lents sont en gris.

L'aimantation est initialement au repos. Après le premier pulse RF (I), l'aimantation horizontale à travers l'échantillon est globalement orientée selon une même direction. Immédiatement, du fait des inhomogénéités de champ, elle commence à se défocaliser : dans son mouvement de précession, elle prend de l'avance en certains points de l'échantillon, et du retard ailleurs : le signal disparaît. L'effet du pulse π (III) est de transformer en tout point de l'échantillon le vecteur d'aimantation en son symétrique par rapport à un axe horizontal imposé par le pulse : les avances se transforment en retards, et les retards en avances. La libre précession dans les inhomogénéités de champ fait alors que naturellement, les spins les plus rapides rattrapent leur retard pendant que les plus lents perdent leur avance. L'aimantation se refocalise progressivement (IV) pour donner un écho (V), symétrique de la FID initiale par rapport au pulse π .

Il existe quantité d'autres manières de générer des échos. Le formalisme des chemins de cohérence donne une compréhension particulièrement agréable de leur mécanisme de formation. Nous avons vu que les ordres de cohérence -1 et 1 étaient sensibles de manière inverse l'un de l'autre aux pulses de gradient et que l'ordre 0 y était insensible. Il en va plus généralement de même pour les inhomogénéités de champ. Gardons l'exemple de l'écho de Hahn. Son chemin de cohérence est le suivant :

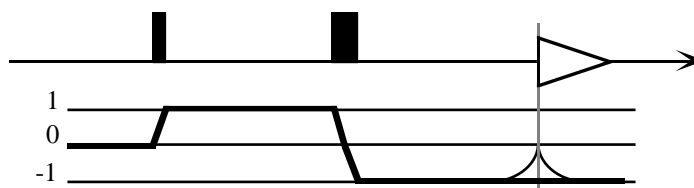


Figure AIII-18 : Chemin de cohérence de la séquence dite "d'écho de Hahn"

En début de séquence, l'aimantation relaxée peuple uniquement l'ordre de cohérence nul. Le premier pulse R.F. transfère cette cohérence sur le niveau 1, niveau sur lequel les inhomogénéités de champ agissent et défocalisent le signal. Le rôle du deuxième pulse est de transférer ce signal sur le niveau -1, sur lequel s'effectue la mesure du signal, et où les inhomogénéités de champ agissent de manière opposée. L'écho survient quand les effets défocalisants des inhomogénéités de champ sur chacun des niveaux se compensent. Ce mécanisme de formation d'écho a en fait valeur de règle dans toute séquence RMN : un signal donne un écho quand il a passé exactement le même temps sur les niveaux 1 et -1.

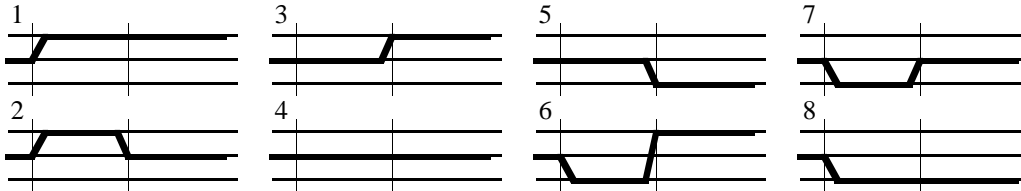


Figure AIII-19 : Les 8 autres chemins de cohérence relatifs à la séquence de pulses de l'écho de Hahn : soit ne donnent pas d'écho après le deuxième pulse R.F. (1,2,3,5,7,8), soit forment des échos sur des niveaux que l'on ne détecte pas (4,6). Les traits fins verticaux représentent l'emplacement des pulses RF.

La formation d'un écho est en général une condition nécessaire pour détecter un signal. Cela fournit une première manière de discriminer des signaux provenant de divers chemins de cohérence, selon qu'ils forment ou non un écho au moment de la détection.

Le pouvoir discriminant des échos peut cependant se révéler limité :

- Si les échos et les FID sont trop larges, ou si ils sont trop rapprochés dans le temps, plusieurs d'entre eux peuvent se chevaucher au moment de l'acquisition.
- Le système de détection peut être imparfait (erreur de quadrature), et mesurer une fraction du signal circulant sur le niveau 1 de cohérence.

Ainsi, dans l'écho de Hahn, bien que seul le chemin $0 \rightarrow 1 \rightarrow -1$ donne un écho sur le niveau -1 à l'acquisition, les signaux des chemins 1, 3, 5, 6 et 8 ci-dessus peuvent en fait dans l'absolu tous être détectés à des degrés divers, bien qu'ils ne forment pas des échos sur ce niveau à ce moment là.

• Le pulse de gradient

Les pulses de gradients de champ fournissent un moyen de contrôler la formation des échos (Barker et Freeman, 1985). Il permettent en effet à des moments choisis de créer sur les niveaux de cohérence 1 et -1 une forte défocalisation d'aimantation qui rend les signaux correspondant indétectables, sauf à être compensée ensuite par un ou plusieurs autres pulses de gradient. Une règle supplémentaire de formation des échos est alors que le total de l'aire des gradients rencontrés le long d'un chemin soit nul.

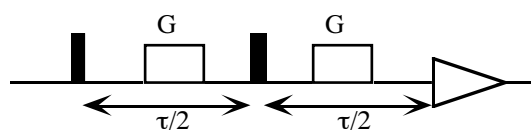


Figure AIII-20 : Séquence d'écho de Hahn avec pulses de gradient de champ. Les deux pulses de gradient sont identiques en intensité et en durée.

Un pulse de gradient est compté avec un signe + ou - selon que l'on se trouve sur le niveau 1 ou -1, et est ignoré sur le niveau 0. Par exemple, les deux pulses introduits dans la séquence ci-dessus ne se compensent l'un l'autre que pour les chemins 4, 6, et le chemin de l'écho de Hahn lui même, faisant ainsi passer de 6 à 2 le nombre de chemins détectables.

Très utilisée en spectroscopie, la sélection des chemins de cohérence par pulses de gradients n'est cependant pas anodine. En effet, outre leur effet 'filtrant', les pulses de gradient introduisent également dans la phase des cohérences 1 et -1 une information de localisation spatiale. Or, c'est l'utilisation maîtrisée de cette propriété qui sera à la base de certaines de nos expériences. Dans ce cas, sélectionner un chemin de cohérences par gradients et préserver l'information spatiale de l'aimantation ne sont pas toujours deux objectifs compatibles.

L'utilisation que nous ferons des gradients à pure fin de sélection de chemin de cohérence se limitera ainsi à des 'spoilers'. Il s'agit de pulses isolés qui ne sont pas destinés à être compensés et dont le but est, à un moment donné, de rendre définitivement indétectables les signaux se propageant à cet instant sur les ordres -1 et 1 tout en préservant l'aimantation portée par l'ordre nul.

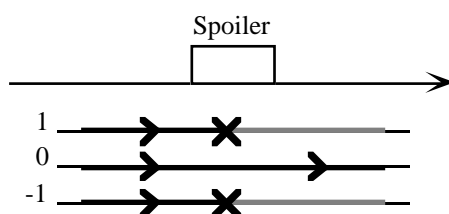


Figure AIII-21 : Effet destructeur du pulse de gradient 'spoiler' sur les ordres de cohérence -1 et 1

• **Le cyclage de phase :** (Bain, 1984, Bodenhausen et al., 1984, Piveteau et al., 1985, Ernst et al., 1987, Keeler, 1990, Grandinetti, 1997, Jerschow et Müller, 1998, Fayon, 1999)

Cette méthode discrimine les divers chemins de cohérence par le biais du déphasage que subit leur signal lorsque la phase d'un pulse RF est modifiée.

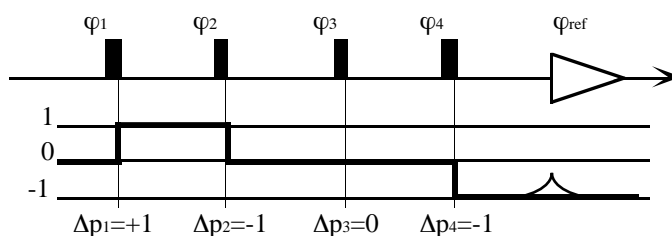


Figure AIII-22 : Cette figure représente une séquence à 4 pulses RF, et un chemin de cohérence associé produisant un écho à l'acquisition. La suite des sauts de cohérence qui le définit est (1, -1, 0, -1).

Considérons une séquence de N pulses RF. Un chemin de cohérence associé à cette séquence peut être décrit par la suite de ses N sauts de cohérence Δp_j , c'est à dire

le nombre de lignes dont il monte où il descend à chaque pulse. Nous supposons que l'intensité et la durée des pulses est fixée une fois pour toutes, et nous notons φ_j leurs phases. Le système d'acquisition du spectromètre permet en outre de fixer une phase supplémentaire φ_{ref} qui vient se rajouter à celle du signal lors de l'acquisition. Nous désignons par $S_0(t)$ le signal issu du chemin considéré lorsque toutes les phases ont été mises à 0. Pour un choix de phases quelconque, ce signal devient alors :

$$S(t) = S_0(t) \times e^{i \left(\varphi_{ref} + \sum_{j=1}^N \Delta p_j \varphi_j \right)} \tag{AIII-58}$$

Il ne subit donc par rapport à $S_0(t)$ qu'un simple déphasage qui dépend du chemin de cohérence suivi.

Le cyclage de phase consiste à répéter plusieurs fois la même séquence en faisant varier de manière systématique les phases des pulses et la phase φ_{ref} de sorte que, après sommation de toutes les acquisitions obtenues, les signaux provenant des chemins de cohérence non désirés s'additionnent destructivement et que seul subsiste le signal issu du chemin pertinent pour l'expérience.

Un petit nombre de règles et de 'recettes de cuisine' simples nous ont permis de concevoir le schéma de cyclage de la plupart de nos séquences :

- En début de séquence, lorsque l'aimantation est relaxée, seul le niveau 0 porte un signal non-nul. Ce signal est de surcroît toujours le même, et permet donc d'assurer des conditions initiales d'expérience reproductibles.

- Par convention, la détection du signal se fait sur le niveau -1. Les erreurs de quadrature à l'acquisition peuvent provoquer une lecture d'un faible pourcentage du signal (typiquement 1%) de la voie 1, signal qui peut au besoin être éliminé par cyclage.

- Si au cours du cyclage de phase, on fait varier la phase φ_i d'un pulse i par pas de $\frac{2\pi}{n}$ indépendamment des phases des autres pulses, et si on incrémente simultanément la phase d'acquisition de la valeur $-\frac{2\pi}{n} \Delta p$, alors seuls les signaux qui auront subit un saut de cohérence Δp modulo n au niveau de ce pulse subsisteront à la sommation des acquisitions.

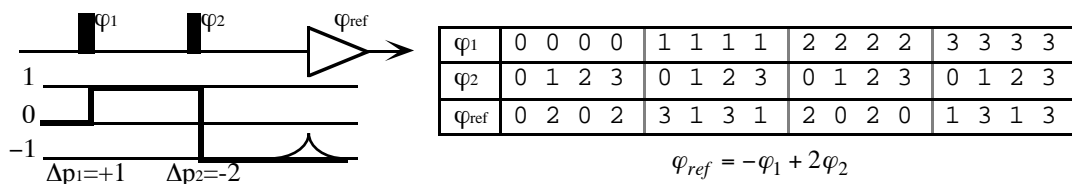


Figure AIII-23 : Séquence d'écho de Hahn et un cyclage de phase possible en 16 étapes. Les phases des 2 pulses évoluent indépendamment par pas de 90°. Nous avons fait les correspondances suivantes : 0 ↔ 0°, 1 ↔ 90°, 2 ↔ 180°, 3 ↔ 270°.

Au plan pratique, après avoir déterminé le chemin de cohérence à sélectionner, l'écriture d'un schéma de cyclage de phase consiste ainsi à :

1 - Repérer les pulses sur lesquels on désire faire une sélection du saut de cohérence.

2 - Déterminer l'incrément de phase à réaliser sur chaque pulse, et dresser un tableau des phases φ_i à réaliser au cours des étapes du cyclage en prenant soin de faire évoluer chaque phase indépendamment de ses voisines.

3 - Pour chaque étape du cyclage, calculer la phase d'acquisition selon :

$$\varphi_{ref} = - \sum_{i=1}^N \varphi_i \Delta p_i \quad (\text{AIII-59})$$

où les Δp_i sont les sauts de cohérence à réaliser sur chaque pulse. D'un point de vue technique, notre spectromètre impose que la phase d'acquisition soit prise dans l'ensemble $\left\{0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}\right\}$. La phase des pulses radio fréquence doit alors être choisie de sorte à respecter cette exigence.

• Limites du cyclage et intérêt d'un panachage des méthodes de sélection

Les spectromètres actuels génèrent des pulses de grande qualité, et font du cyclage de phase un moyen très efficace d'éliminer les signaux non désirés. Toutefois :

- Le nombre d'étapes nécessaires pour cycliser une séquence évolue en général exponentiellement avec le nombre de pulses, ce qui peut conduire au final à des temps d'expérience prohibitifs. L'hybridation du cyclage et des spoilers, lorsqu'elle est possible offre un moyen intéressant d'accélérer la procédure.

- Le schéma de cyclage permettant de sélectionner un chemin de cohérence donné n'est pas unique, et il est parfois possible, à qualité de mesure égale, d'accélérer les schémas 'standards' de la littérature en exploitant les possibilités d'un modèle particulier de spectromètre.

- L'élimination d'un signal par cyclage ne se fait que dans la limite de reproductibilité de ce signal au cours des diverses acquisitions. Quand un tel signal est trop important devant le signal désiré, il peut être nécessaire de modifier la séquence afin de baisser son intensité. Là encore, l'utilisation des gradients et le contrôle de la formation des échos constituent des stratégies intéressantes.

Au vu de ce qui précède, l'intensité et la durée des pulses RF n'apparaissent pas comme des paramètres déterminants pour la réalisation d'une expérience. Tout au plus doivent ils être vus comme des moyens d'optimiser le rendement des transferts de cohérence le long du chemin désiré.

2. Caractérisation 'RMN' des billes de verre

2.1 Teneur en éléments paramagnétiques

Un premier point délicat vis à vis des mesures de propagateur est la présence éventuelle dans nos billes de centres paramagnétiques. Ils constituent pour l'eau une source potentielle de relaxation accrue à l'interface, préjudiciable à la qualité des expériences de RMN.

Leur présence peut être détectée par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE, Abragam et Bleaney, 1970). Cette technique fonctionne sur le même principe que la RMN, à la différence qu'elle travaille avec le moment magnétique des électrons. Celui-ci est typiquement 2000 fois plus élevé que pour les noyaux en RMN, et les fréquences de travail se situent traditionnellement dans le domaine des hyper fréquences (c'est à dire autour de 10 GHz). En général, dans un solide, les électrons sont appariés. Au sein de chaque paire, ils ont des spins orientés très exactement en sens contraire l'un de l'autre, ce qui les rend indétectables. Seuls les centres paramagnétiques, dont la structure électronique crée de manière locale un ou plusieurs électrons 'célibataires', sont susceptibles de donner un signal.

Fréquence f de résonance et champ magnétique B_0 sont reliés par :

$$f = g \frac{e}{4\pi m_e} B_0 \quad (\text{AIII-60})$$

e et m_e sont respectivement la charge et la masse de l'électron. g est un coefficient sans dimension appelé facteur de Landé qui vaut 2 pour l'électron libre.

A l'inverse de la RMN, où les noyaux gardent toujours des fréquences de résonance très proches de celle qu'ils ont lorsqu'il sont isolés, en RPE, le facteur de Landé d'un électron dépend de manière beaucoup plus importante de son environnement chimique. Dans un solide donné, g peut ainsi présenter sur plus d'une décade toute une distribution de valeurs qui caractérisent chacune la nature et l'orientation de chaque centre paramagnétique présent dans le matériau.

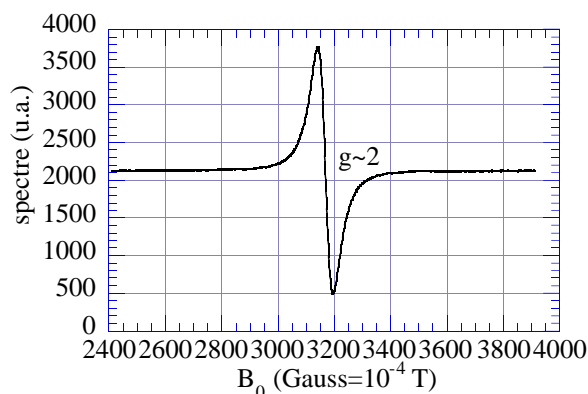


Figure AIII-24 : Spectre RPE d'un échantillon de sulfate de cuivre à 9GHz et à 20°C. Les électrons non appariés sont ceux du cuivre II. L'ensemble de la courbe ne représente qu'une seule raie.

L'appareil que nous avons utilisé travaille à une fréquence fixe comprise entre 9 et 10 GHz, et dresse le spectre des échantillons par balayage du champ magnétique B_0 . La conception de l'appareil est telle que c'est la dérivée des raies de résonance qui apparaît, comme sur le spectre d'un échantillon de sulfate de cuivre (Figure AIII-24) qui nous a servi de référence.

Nous présentons à présent les spectres obtenus entre 0 et 1 T pour chacun de nos échantillons de billes.

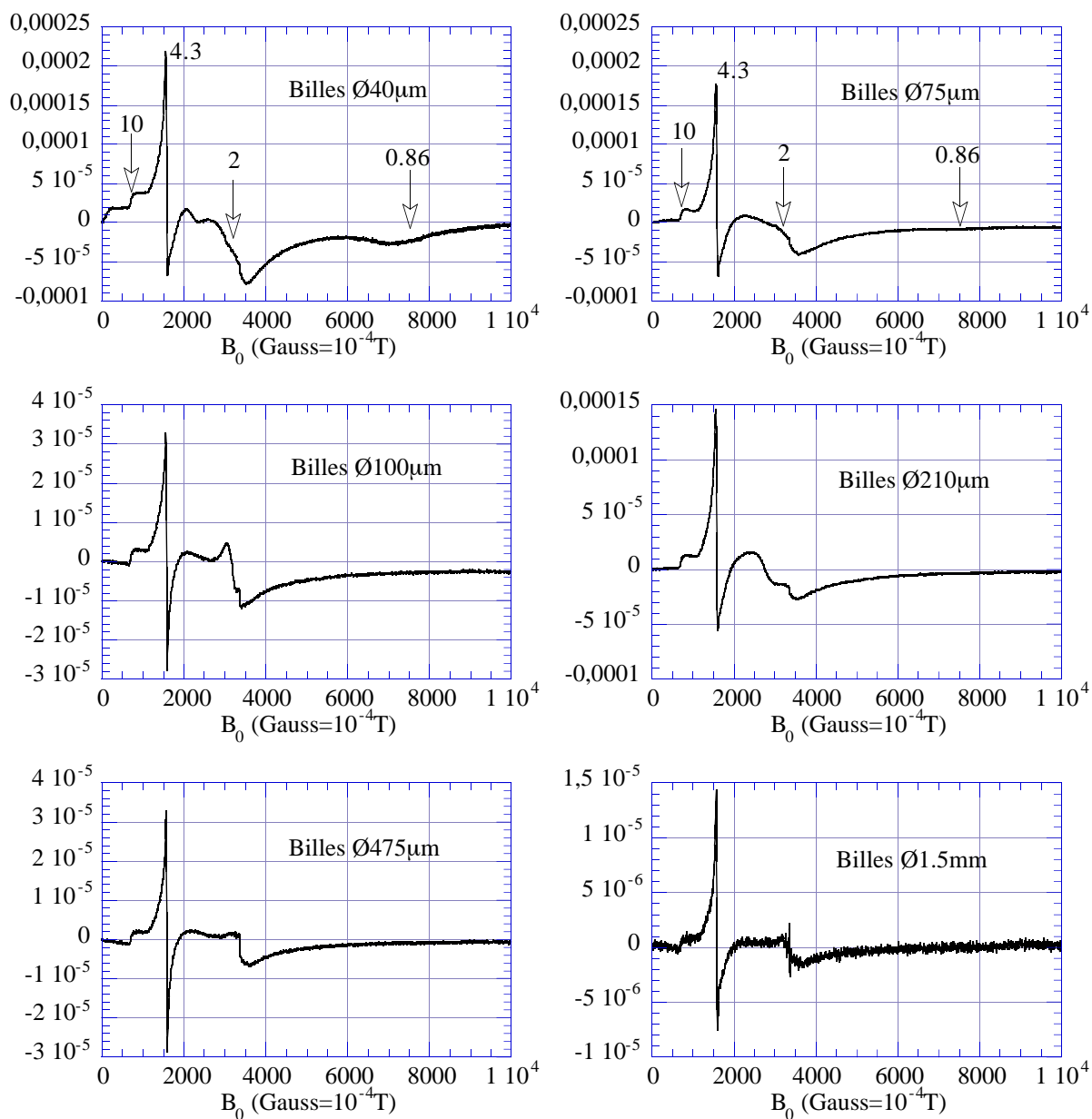


Figure AIII-25 : Spectres RPE à 9GHz et à 20°C des 6 échantillons de billes de verre. Les spectres ont été normalisés par la masse des échantillons, de sorte que leurs intensités peuvent être comparées. Les facteurs de Landé des différentes composantes du spectre sont indiqués sur les 2 premiers graphes.

Ces spectres correspondent en tous points aux spectres décrits par Griscom (1989) pour des verres de silice SiO_2 'pollués' par de l'oxyde de Fer III Fe_2O_3 . Nous y retrouvons les caractéristiques suivantes :

- Un pic $g = 4.3$ très intense à 1500G, accompagné d'un pic moins intense $g = 10$ vers 700G, et de deux pic 'larges et plats' $g = 0.86$ et $g = 0.61$ centrés à 7500G et 10500G respectivement, qui peuvent expliquer en particulier pourquoi le spectre ne rejoint pas la ligne de base à 10000G dans tous les échantillons. Ce pic est généralement attribué à des Fe^{3+} isolés.

- Un pic $g = 2$ vers 3200G, d'intensité aléatoire et encore mal compris. Griscom souligne qu'il n'a tendance à apparaître que quand la fraction massique de Fe_2O_3 dans le verre dépasse un seuil compris entre 0.1 et 5%.

Il est possible, par double intégration des spectres, de 'doser les spins' et d'estimer la teneur en oxyde de Fer de nos échantillons.

Diamètre nominal des billes	40 μ m	75 μ m	100 μ m	210 μ m	475 μ m	1.5mm
spins célibataires / g de verre	2.6 10 ²⁰	1.3 10 ²⁰	3.4 10 ¹⁹	8.54 10 ¹⁹	1.5 10 ¹⁹	3.1 10 ¹⁸
% massique Fe_2O_3	3.5	1.7	0.5	1.1	0.2	0.04

Tableau AIII-2 : Dosage du Fer III dans les échantillons de billes de verre. La grande imprécision de la méthode de double intégration fait que ces chiffres doivent uniquement être considérés comme des ordres de grandeur.

Les quantités d'oxyde trouvées se situent tout à fait dans la gamme de valeurs qui, selon Griscom, autorisent l'observation du pic $g = 2$. A titre de comparaison, les teneurs massiques classiques pour des verres industriels non-purifiés sont de l'ordre de 3-4% (Simon, 2001).

Par esprit de précaution, nous avons cherché à nous débarrasser au maximum du fer pouvant se trouver près de la surface des billes. A cette fin, tous les échantillons, après avoir été nettoyés à l'éthanol et à l'acétone, ont été agités pendant 24h dans HCl 13M, puis rincés plusieurs fois à l'eau distillée avant d'être séchés à l'étuve une nuit à 110°C.

2.2 Relaxation longitudinale

2.2.1 Mesure de la cinétique de relaxation longitudinale de l'eau

La cinétique de relaxation spin-réseau des protons est importante à plus d'un titre :

- Elle détermine le temps à attendre après une séquence RMN avant de disposer de l'aimantation relaxée nécessaire pour entreprendre la séquence suivante. Afin d'optimiser le temps de travail, il convient donc d'estimer ce délai au plus juste.

- Dans nos séquences de mesure de propagateur, c'est essentiellement l'ordre de cohérence 0 qui sera porteur d'information. C'est donc la relaxation spin-réseau qui détermine quels temps de diffusion seront accessibles à l'expérience sans trop de perte de signal.

- Il est crucial pour la qualité des expériences que cette relaxation ait lieu de la manière la plus uniforme possible à l'intérieur des pores. Des mesures spécifiques de relaxation vont nous permettre d'estimer la relaxivité de surface de nos échantillons et de répondre à cette question d'uniformité.

La séquence utilisée pour mesurer la relaxation longitudinale est celle dite d'inversion-retour à l'équilibre.

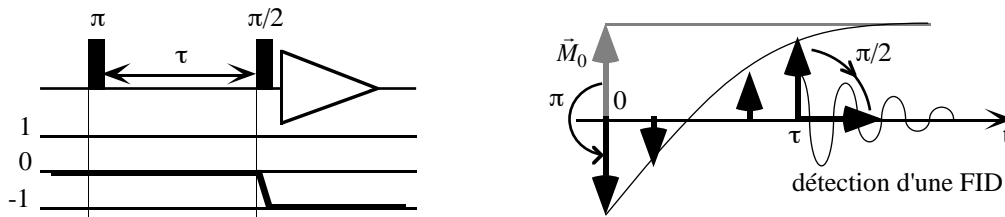


Figure AIII-26 : A gauche : la séquence d'inversion-retour à l'équilibre et son chemin de cohérence. A droite : description 'classique' de cette expérience à l'aide du vecteur d'aimantation.

Elle consiste à basculer dans tout l'échantillon l'aimantation vers le bas au moyen d'un pulse π , puis à la laisser relaxer vers sa valeur d'équilibre. Le pulse $\pi/2$ final permet au bout d'un certain temps d'attente de ramener dans le plan horizontal l'aimantation en cours de relaxation et d'en faire la lecture.

Lorsque l'eau est non-confinée, la relaxation est monoexponentielle, et l'aimantation mesurée évolue avec τ selon :

$$m_z(\tau) = V_p M_{z0} \left[1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right] \quad (\text{AIII-61})$$

où V_p est le volume total du système et M_{z0} la densité d'aimantation au repos. Quelques mesures pour différents temps τ suffisent alors à déterminer le temps de relaxation longitudinal T_1 .

2.2.2 Le modèle de Brownstein et Tarr

Dans le cas d'un confinement en milieu macroporeux, la relaxation peut être envisagée dans une approche harmonique, où le pulse π initial excite divers modes propres de relaxation qui possèdent chacun leur temps caractéristique de décroissance. En effet, la composante verticale de la densité d'aimantation devient après le premier pulse :

$$M_z(\vec{r}) = -M_{z0} \quad (\text{AIII-62})$$

Effectuons le changement de variable :

$$\delta M(\vec{r}) = M_{z0} - M_z(\vec{r}) \quad (\text{AIII-63})$$

Pendant le temps τ , $\delta M(\vec{r})$ relaxe de $2M_{z0}$ vers 0 selon :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} \delta M(\vec{r}) = D_0 \Delta \delta M(\vec{r}) - \frac{1}{T_1} \delta M(\vec{r}) & \text{dans les pores} \\ D_0 \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \delta M(\vec{r}) = -\mu_1 \delta M(\vec{r}) & \text{à l'interface} \end{cases} \quad (\text{AIII-64})$$

où \vec{n} est le vecteur orthogonal à l'interface orienté vers le solide, μ_1 la relaxivité de surface (supposée ne pas dépendre de l'orientation de celle-ci par rapport au champ magnétique) et T_1 le temps de relaxation spin-réseau du fluide non-confiné. La solution d'un tel problème peut s'exprimer sous la forme :

$$\delta M(\vec{r}, t) = \sum_n \alpha_n \varphi_n(\vec{r}) e^{-\frac{t}{T_n}} \quad (\text{AIII-65})$$

où les $\varphi_n(\vec{r})$ et les T_n sont une base d'états propres et de valeurs propres du système d'équations ci-dessus, et α_n les coefficients de décomposition de $\delta M(\vec{r}, t=0)$ dans cette base. La quantité mesurée au bout du temps τ est ainsi :

$$m_{ztotal}(\tau) = \int_{\vec{r} \in \text{volume poreux}} M_z(\vec{r}, \tau) d^3r = V_p M_{z0} - Cste \sum_n |\alpha_n|^2 e^{-\frac{\tau}{T_n}} \quad (\text{AIII-66})$$

En toute rigueur, la relaxation devient donc multi-exponentielle et l'aimantation n'a aucune raison de relaxer de manière homogène à travers l'échantillon.

Brownstein et Tarr (1979) ont montré que lorsque le fluide est enfermé dans une cavité fermée de 'rayon' typique a , trois cas de figure sont en fait rencontrés :

- **un régime de diffusion rapide** : $\mu_1 a / D_0 < 1$

La relaxation s'appuie quasi-exclusivement sur le mode fondamental. Elle apparaît donc monoexponentielle, avec un temps caractéristique qui ne dépend que de la surface S et du volume V de la cavité :

$$\frac{1}{T_{relax}} = \frac{1}{T_1} + \frac{\mu_1 \times S}{V} \quad (\text{AIII-67})$$

Si de surcroît $\mu_1 a / D_0 \ll 1$, le mode fondamental est proche d'une fonction uniforme, et la relaxation est pratiquement homogène .

- **un régime de diffusion intermédiaire** : $1 < \mu_1 a / D_0 < 10$

Les modes propres supérieurs commencent à s'exprimer. La relaxation est inhomogène et exhibe son caractère multiexponentiel.

• un régime de diffusion lente : $\mu_1 a / D_0 > 10$

La part du mode fondamental se stabilise (typiquement autour de 70% dans les exemples de Brownstein et Tarr), et le phénomène de relaxation devient indépendant de μ_1 . L'écart entre la vitesse de relaxation observée et celle du fluide 'seul' est de l'ordre de (Bhattacharya et al., 1996) :

$$\frac{1}{T_{relax}} - \frac{1}{T_1} \approx \frac{D_0}{a^2} \tag{AIII-68}$$

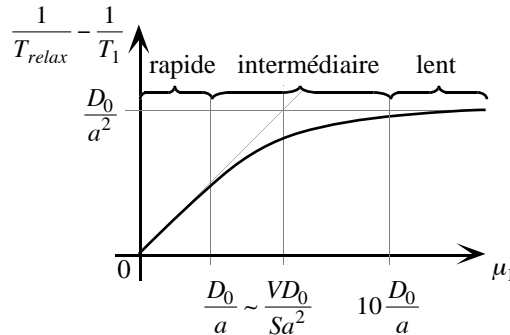
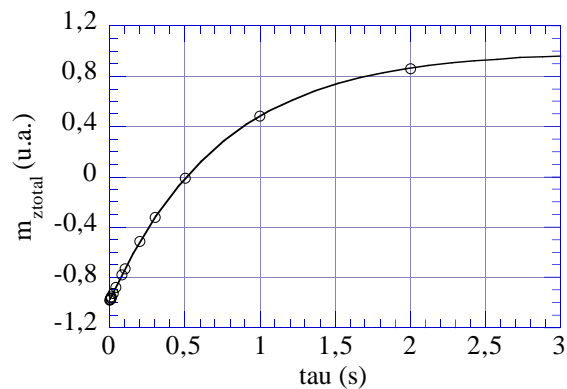


Figure AIII-27 : Modèle de Brownstein et Tarr (1979).
Évolution du temps de relaxation en fonction de la relaxivité de surface.

2.2.3 Temps de relaxation 'matériau' : résultats

Nous avons pratiqué des mesures de relaxation sur tous nos échantillons, avant et après leur nettoyage à l'acide, de sorte à juger de l'effet de ce dernier. Nous avons pu rendre compte de toutes nos courbes de relaxation avec une cinétique monoexponentielle.

Figure AIII-28 : Courbe de relaxation spin-réseau obtenue pour les billes de 40µm nettoyées. Les ronds représentent les points de mesure, et la ligne continue, le résultat de l'ajustement monoexponentiel. L'erreur relative sur les mesures est inférieure à 1%.



Diamètre nominal des billes	40µm	75µm	100µm	210µm	475µm	1.5mm	eau libre
T1 avant nettoyage (ms)	1400	2300*	2200	2605*	1180	2290	2750
T1 après nettoyage (ms)	740	2480	2695	2650	2455	2730	"

Tableau AIII-3 : T1 "matériau" de l'eau dans les échantillons de billes de verre à 20°C. Les chiffres ci-dessus sont reproductibles à ±10ms. *Échantillons hydrophobes.

Nous appelons ces temps des " T_1 matériaux", notés T_{1M} , par opposition au véritable T_1 du fluide. D'une manière générale, le nettoyage induit un allongement sensible de T_{1M} . Ceci peut être aussi bien attribué :

- à une destruction chimique des sites paramagnétiques de surface, qui contribue à abaisser la relaxivité μ_1 .

- à un simple lessivage d'espèces paramagnétiques solubles dans l'eau qui, lorsqu'elles sont présentes et se libèrent en solution, abaissent directement le temps T_1 dans les pores.

Le cas des billes de $40\mu m$ est particulier. Malgré une teneur en *Fer III* de 3.5% -la plus forte parmi tous nos échantillons-, leur T_{1M} a en effet diminué lors du lavage. Il est possible -chose courante pour des billes de petite taille- qu'elles se soient trouvées à l'origine enduites d'un produit anti-mottant (Gautier, 1997). Ce produit aura ainsi pu, en maintenant un écart entre les molécules d'eau et la véritable surface des billes, amoindrir l'effet relaxant de l'interface. Cet effet aura disparu au nettoyage. Ce n'est malheureusement que trop tardivement que nous nous sommes aperçus de l'effet négatif du lavage pour ces billes, et toutes nos expériences ont été conduites sur des billes lavées.

2.2.4 Interprétation par le modèle de Brownstein et Tarr

Nous avons calculé la relaxivité de surface de nos échantillons à l'aide de la formule de Brownstein et Tarr (1979) pour le régime de diffusion rapide. Nous pensons en effet que les observations de ces deux auteurs se transposent au cas de matériaux qui comme les nôtres ne possèdent qu'une seule 'taille' de pores.

La surface des échantillons par unité de volume poreux a été estimée dans l'hypothèse d'empilements monodisperses de porosité $\phi = 0.36$ -valeur communément observée- selon :

$$\frac{S_{total}}{V_p} = \frac{1 - \phi}{\phi} \frac{6}{\text{diamètre des billes}} \quad (\text{AIII-69})$$

Diamètre nominal des billes	40 μm	75 μm	100 μm	210 μm	475 μm	1.5mm
S_{total}/V_p (m^{-1})	$2.6 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^5$	$5.1 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^4$	$7.1 \cdot 10^3$
Relaxivité μ_1 (ms^{-1})	$3.8 \cdot 10^{-6}$	$2.8 \pm 0.2 \cdot 10^{-7}$	$7.0 \pm 1 \cdot 10^{-8}$	$2.7 \pm 0.3 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \pm 0.1 \cdot 10^{-6}$	$< 5.6 \cdot 10^{-7}$
Critère $(VD_0) / (Sa^2)$ (ms^{-1})	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$9.0 \cdot 10^{-5}$	$6.8 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-6}$
Critère $\mu_1 a / D_0$ de Brownstein et Tarr	0.012	0.0016	0.0005	0.0043	0.07	<0.07

Tableau AIII-4 : Estimation des relaxivités de surface pour les billes nettoyées. Nous avons pris comme 'rayon de pore' $a = \text{diamètre}/6$. Des chiffres de la dernière ligne ne doit être retenu que l'ordre de grandeur.

Les valeurs de relaxivité trouvées, toutes très inférieures au critère $(VD_0) / (Sa^2)$ confirment a posteriori le bien fondé de l'hypothèse de diffusion rapide. Les valeurs de $\mu_1 a / D_0$ calculées sont quant à elles très inférieures à 1, et nous assurent ainsi que la relaxation longitudinale pourra être considérée comme quasiment-uniforme dans nos réseaux poreux.

Ce problème d'homogénéité sera rediscuté à l'occasion des mesures de propagateur de diffusion, extrêmement exigeantes sur ce point.

2.3 Caractérisation expérimentale des inhomogénéités de champ

Une deuxième caractéristique importante des échantillons au plan RMN est le degré d'uniformité du champ \vec{B}_0 dans le réseau poreux. Lorsqu'elle sont trop grandes, les inhomogénéités de champ peuvent en effet perturber les expériences qui comme les nôtres utilisent des pulses de gradient pour coder l'espace. La grandeur véritablement pertinente pour la suite est en fait l'intensité des gradients de la composante verticale du champ -composante que nous assimilerons à la norme B_0 du champ- à l'intérieur de l'échantillon. Nous cherchons donc ici à déterminer non seulement l'amplitude des inhomogénéités de B_0 , mais également l'échelle de longueur à laquelle elles interviennent.

Les inhomogénéités sont dues essentiellement aux différences de susceptibilité magnétique entre les divers matériaux présents dans la sonde RMN (air, verre, eau), et sont en général de deux types (Kärger et al., 1989) :

- Des distorsions de B_0 à l'échelle de l'échantillon, dues au contraste de susceptibilité entre ce dernier -regardé dans sa globalité-, le tube à essai et l'air environnant. Elles existent dans toute expérience de RMN, et peuvent être en partie redressées au moyen de bobines annexes entourant la sonde, dites *bobines de 'shim'*.

- Des distorsions de B_0 à l'échelle des pores dues au contraste de susceptibilité entre la matrice solide et le fluide saturant (i.e. les billes de verre et l'eau), ou éventuellement à des échelles légèrement supérieures en cas d'inhomogénéité de susceptibilité 'macroscopique' entre points éloignés de l'échantillon. Elles ne peuvent plus être rattrapées par les bobines de shim, et doivent être considérées comme intrinsèques au couple échantillon-fluide.

Nous ne disposons d'aucune information sur la susceptibilité des divers types de billes utilisées. La nature et l'importance des inhomogénéités présentes dans les échantillons n'ont donc pu être appréhendées qu'expérimentalement.

2.3.1 Largeur de raie des spectres 1D

• Amplitude des inhomogénéités de champ

Un moyen simple de juger de l'importance des inhomogénéités de champ dans un échantillon est d'observer son spectre 1D (Karlicek et Lowe, 1980). En effet, la largeur de raie naturelle de l'eau dans un champ parfaitement homogène est $1/(\pi T_2) \approx 0.1 \text{ Hz}$. Toute largeur Δf très supérieure peut donc être interprétée en terme de spins précessant à des fréquences différentes dans un champ B_0 inhomogène d'écart type :

$$\Delta B_0 = \frac{2\pi}{\gamma} \Delta f = \frac{2}{\gamma T_2^*} \quad (\text{AIII-70})$$

La largeur de raie couramment obtenue avec notre appareil pour un échantillon d'eau libre est de 50 Hz . Les échantillons $100 \mu\text{m}$, $475 \mu\text{m}$ et $1.5 \mu\text{m}$ présentent des inhomogénéités du même ordre de grandeur, sensibles au shim. Il s'agit donc

certainement en partie d'inhomogénéités à grande échelle, mais qui pourraient néanmoins cacher des inhomogénéités du même ordre de grandeur à l'échelle des pores.

Diamètre nominal des billes	40 μm	75 μm	100 μm	210 μm	475 μm	1.5mm
Largeur de raie Δf (Hz)	1000	660	95	640	75	75
T_2^* (ms)	0.32	0.49	3.4	0.49	4.2	4.2
sensibilité au shim	non	non	oui	non	oui	oui
ΔB_0 (T)	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$

Tableau AIII-5 : Principales caractéristiques des largeurs de raies observées sur les spectres 1D de chaque échantillon de billes de verre saturées.

Les inhomogénéités des échantillons 40 μm , 75 μm et 210 μm sont en revanche beaucoup plus importantes que d'ordinaire. Le fait qu'elles ne puissent être redressées par les bobines de shim suggère qu'il s'agit essentiellement d'inhomogénéités intrinsèques à l'échantillon.

• Tentative de corrélation avec les teneurs en oxyde de fer

Il est intéressant de reconsidérer la teneur en oxyde de *Fer III* de nos billes. En effet, dans l'absolu, ces dernières doivent une part de leur susceptibilité au paramagnétisme des électrons célibataires détectés en RPE. Si nous notons n le nombre de ces électrons par unité de volume de matériau, leur contribution à la susceptibilité totale vaut (Atkins, 1982) :

$$\kappa_{Fe\ III} = n \frac{\mu_0}{k_B T} \left(\frac{e\hbar}{2m_e} \right)^2 \quad (\text{AIII-71})$$

où nous avons ici, pour simplifier les calculs, pris un facteur de Landé de 2 pour tous les spins électroniques. $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{SI}$ est la perméabilité magnétique du vide, k_B la constante de Boltzmann, T la température, e la charge de l'électron, m_e sa masse, et \hbar la constante de Planck.

Diamètre nominal	40 μm	75 μm	100 μm	210 μm	475 μm	1.5mm
Susceptibilité due au Fer III	1.52e-5	7.448e-6	2e-6	5e-6	8e-7	1.8e-7
Largeur de raie due au Fer seul (Hz)	1536	745	200	500	86	18
Largeur de raie $FeIII+SiO_2+H_2O$ (Hz)	820	50	500	200	620	680
Largeur de raie expérimentale (Hz)	1000	660	95	640	75	75

Tableau AIII-6 : Confrontation des largeurs de raies prédites pour les empilements de billes de verre dans l'hypothèse d'inhomogénéités de champ dues à des contrastes de susceptibilité pore-solide, avec les largeurs de raie effectivement constatées expérimentalement

$\kappa_{Fe\ III}$ est calculée dans le tableau AIII-6 pour chaque échantillon. Les valeurs trouvées sont dans l'ensemble du même ordre de grandeur que la susceptibilité magnétique 'théorique' de la silice pure $\kappa_{SiO_2} = -1.6 \cdot 10^{-5}$, et que celle de l'eau $\kappa_{H_2O} = -9 \cdot 10^{-6}$ (Weast, 1971). Il est ainsi certain que le fer joue un rôle important vis à vis des inhomogénéités de champ.

Nous avons pas ailleurs calculé, sur la base des estimations de Case et al. (1987) et de Kärger et al. (1989), l'ordre de grandeur de la largeur de raie qu'induirait le paramagnétisme du *Fer III* dans l'hypothèse où il serait seul responsable des inhomogénéités de champ, à savoir -nous considérons ici des inhomogénéités à l'échelle des pores- :

$$\Delta f_{Fe\ III} = \frac{\gamma}{2\pi} \Delta B_{Fe\ III} \approx \frac{\gamma}{2\pi} \kappa_{Fe\ III} B_0 \quad (\text{AIII-72})$$

Nous remarquons -peut être fortuitement- une correspondance troublante entre les largeurs de raies ainsi estimées et celles mesurées expérimentalement.

Néanmoins, quand nous restituons au verre et à l'eau leurs susceptibilités κ_{SiO_2} et κ_{H_2O} (tout en continuant à prendre en compte la contribution du fer $\kappa_{Fe\ III}$), et que nous calculons ainsi de manière plus réaliste :

$$\Delta f_{total} \approx \frac{\gamma}{2\pi} |\kappa_{Fe\ III} + \kappa_{SiO_2} - \kappa_{H_2O}| B_0 \quad (\text{AIII-73})$$

la correspondance entre calculs et mesures est d'emblée beaucoup moins bonne.

Des éléments nous échappent donc encore -au moins quant à la nature des billes- pour comprendre pleinement l'origine des inhomogénéités de champ dans nos échantillons. Les expériences qui suivent vont nous permettre d'affiner leur caractérisation.

2.3.2 Relaxation transversale apparente

Tout comme la relaxation longitudinale, la relaxation spin-spin en milieu macroporeux est essentiellement déterminée par le temps de relaxation T_2 propre au fluide et par la relaxivité de surface μ_2 . Idéalement, elle devrait donc présenter un comportement mono ou multi exponentiel directement corrélé à la valeur du critère $\mu_2 a / D_0$ de Brownstein et Tarr. Dans les faits, les mesures expérimentales de relaxation transversale montrent souvent des comportements tout autres : les quelques techniques visant à faire cette mesure produisent en effet toutes de nombreux artefacts lorsque le champ B_0 n'est pas suffisamment homogène. C'est ici de l'analyse de ces artefacts que nous cherchons à caractériser les inhomogénéités de champ dans les échantillons.

• Étude du T2 CPMG

La technique théoriquement la moins sensible aux inhomogénéités de champ est la CPMG (des noms de Carr et Purcell (1954), et Meiboom et Gill, (1958)). Elle permet, pour des molécules qui resteraient fixes dans les inhomogénéités de champ de l'échantillon une mesure exacte du temps T_2 .

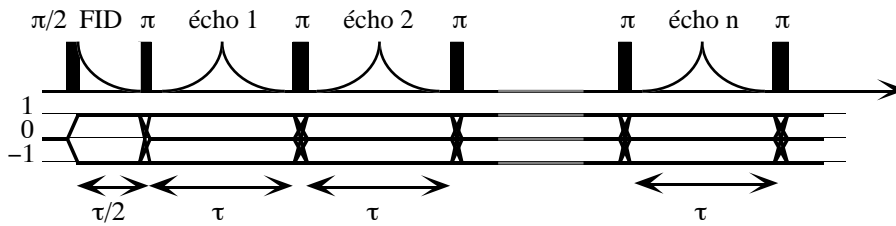


Figure AIII-29 : Séquence CPMG et son chemin de cohérence.

La séquence consiste, après que le pulse $\pi/2$ a basculé l'ensemble de l'aimantation dans le plan horizontal, à refocaliser périodiquement celle-ci au moyen d'un train de pulses π . Au sommet de chaque écho, l'effet défocalisant des inhomogénéités de champ s'annule, et l'intensité du signal correspond véritablement à la quantité d'aimantation horizontale qui n'a pas encore relaxé. Il est techniquement possible -hors répétitions dues au cyclage- d'acquérir l'intensité de tous les sommets d'échos en une seule séquence.

Le chemin de cohérence de la CPMG est particulier. L'esprit de cette séquence est en effet, à chaque pulse, de créer un écho sans perdre d'aimantation autrement que par relaxation. Il n'est donc pas question de sélectionner un chemin particulier, ce qui entraînerait alors des pertes supplémentaires -non maîtrisées- de signal. C'est ici uniquement un choix judicieux des phases des impulsions $\pi/2$ et π qui permet de conserver au mieux l'aimantation dans le plan horizontal au fil de la séquence. La règle prescrite par Meiboom et Gill (1958), et que nous avons suivie, est d'affecter dans un même train d'impulsions RF la même phase à tous les pulses π , et de toujours la choisir décalée de $\pm 90^\circ$ par rapport à celle du pulse $\pi/2$. Le seul cyclage autorisé est celui qui élimine la cohérence 0 entre les deux premiers pulses, et qui permet, lorsque les pulses π souffrent d'imperfections, de retirer du signal final l'aimantation régulièrement réintroduite en cours de séquence par la relaxation spin-réseau. Dans le cas idéal de molécules immobiles, l'amplitude des échos évolue comme :

$$A(n) = Cste \times \exp\left(-n \frac{\tau}{T_2}\right) \quad (\text{AIII-74})$$

où n est le quantième de l'écho considéré.

En pratique, cependant, les molécules sont mobiles. L'aimantation diffuse dans les inhomogénéités de champ et subit des défocalisations qui ne peuvent être rattrapées complètement par les pulses π . Par exemple, pour de l'eau non-confinée diffusant dans un gradient de champ homogène de norme G , Carr et Purcell (1954) ont calculé que l'amplitude des échos décroissait toujours de manière monoexponentielle, mais avec une cinétique dépendant de ce gradient et de l'écart τ entre les pulses :

$$A(n) = Cste \times \exp\left(-n \frac{\tau}{T_{2CPMG}}\right) \quad \text{avec} \quad \frac{1}{T_{2CPMG}(\tau)} = \frac{1}{T_2} + \frac{D_0 \gamma^2 G^2 \tau^2}{12} \quad (\text{AIII-75})$$

Nous remarquons que plus τ est petit, plus l'effet des inhomogénéités tend à s'estomper, et plus la CPMG tend donc à faire une 'bonne' mesure de la cinétique de relaxation.

Nous avons pratiqué des mesures dans tous nos échantillons pour des valeurs de τ variant entre 1 ms (le minimum que nous avons pu réaliser) et 16 ms.

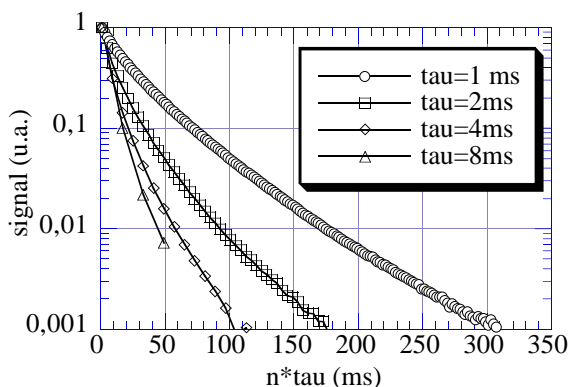


Figure AIII-30 : Courbes de relaxation obtenues par CPMG dans les billes de 40 μm .

Dans tous nos échantillons, nous avons observé que quelle que soit la valeur de τ , les cinétiques de relaxation étaient non-exponentielles, et d'autant plus rapides que τ était grand. Cette sensibilité à τ ne fait ici que confirmer la présence d'inhomogénéités de champ dans nos échantillons.

Nous avons cherché en premier lieu si la relaxation non exponentielle pouvait être imputée -au moins en partie- à une valeur élevée de la relaxivité μ_2 . Pour ce faire, en partant du principe que la relaxation dans les inhomogénéités de champ paraît toujours plus rapide qu'en l'absence de celles-ci, nous avons utilisé les cinétiques de relaxation observées sur les diverses courbes pour minorer le temps caractéristique de relaxation matériau 'vrai' (i.e. hors inhomogénéités de champ), temps que nous notons T_{2M} . La meilleure minoration a été obtenue à partir de la pente de la queue des courbes $\tau = 1\text{ms}$ dans le système de coordonnées semi-log. Nous en avons déduit, dans l'hypothèse de diffusion rapide, une majoration du critère $a\mu_2 / D_0$ de Brownstein et Tarr pour la relaxation spin-spin.

Diamètre nominal des billes	40 μm	75 μm	100 μm	210 μm	475 μm	1.5mm	H20
T_{2M} minoré à $\tau=4\text{ms}$ (ms)	>16	>75	>516	>550	>862	>2040	
T_{2M} minoré à $\tau=2\text{ms}$ (ms)	>25.9	>101	>624	>674	>951	>2295	
T_{2M} minoré à $\tau=1\text{ms}$ (ms)	>55	>130	>795	>760	>1020	>2590	2750
μ_2 majoré à $\tau=1\text{ms}$ (m s^{-1})	<6.8 10^{-5}	<5.2 10^{-5}	<8.1 10^{-6}	<1.9 10^{-5}	<2.8 10^{-5}	<3.1 10^{-6}	"
Critère $\frac{VD_0}{Sa^2}$ (ms^{-1})	1.7 10^{-4}	9.0 10^{-5}	6.8 10^{-5}	3.2 10^{-5}	1.4 10^{-5}	4.5 10^{-6}	"
Critère $a\mu_2/D_0$ de Brownstein et Tarr	<0.23	<0.33	<0.07	<0.34	<1.1	<0.39	"

Tableau AIII-7 : Minoration des temps de relaxation matériau et majoration des relaxivités de surface transversales pour les billes nettoyées. Pour chaque valeur de τ , T_{2M} est minoré par la pente aux temps longs des courbes de relaxation. Pour le calcul des différents critères, nous avons pris comme ordre de grandeur $a=\text{diamètre des billes}/6$.

Les majorants de μ_2 sont au plus du même ordre de grandeur que le critère $(VD_0)/(Sa^2)$. L'évolution constatée des minorants de T_{2M} entre $\tau = 4ms$ et $\tau = 1ms$ laisse même supposer que la vérité se situerait encore en dessous. Nous pensons donc que les majorations des relaxivités données par la formule de diffusion rapide sont valables au moins en ordre de grandeur. Le fait que les critères $a\mu_2/D_0$ sont tous inférieurs ou égaux à 1 montre alors que nous nous trouvons partout au plus à la limite de validité de l'hypothèse de diffusion rapide. Rien ne permet de dire si la relaxation 'vraie' -hors inhomogénéités de champ- est homogène dans chaque échantillon, notamment pour les billes de $475\mu m$. Mais nous sommes en revanche suffisamment près de ce régime pour affirmer que cette relaxation est quasi-monoexponentielle, et mettre hors de cause la relaxivité de surface dans le caractère multi exponentiel des données expérimentales.

Seules les inhomogénéités de champ sont donc responsables de la forme de nos courbes de relaxation. Le Doussal et Sen (1992) ont montré dans le cadre d'un modèle 1D avec un profil de champ B_0 parabolique qu'il était possible de faire apparaître des cinétiques multi-exponentielles quand B_0 possède des points stationnaires intérieurs aux pores (maxima, minima ou points-selle). Selon ces auteurs, en cours de séquence, c'est en ces points que l'aimantation se défocalise le plus lentement. Elle s'y concentre ainsi progressivement sous forme de paquets stables dont la 'relaxation' est alors pilotée par la courbure locale du champ magnétique. Ce modèle a permis aux auteurs d'interpréter des courbes multiexponentielles obtenues par Bendel (1990) pour de l'eau saturant un tas de sable. Dans nos échantillons de billes de verre, et dans l'hypothèse où les inhomogénéités des champ seraient créées par des contrastes de susceptibilité entre les billes et l'eau, la présence de points stationnaires est tout à fait crédible : l'observation des inhomogénéités calculées par Bobroff (1996) dans le cas de cylindres parallèles perpendiculaires au champ suffit pour nous en convaincre (Figure AIII-31). Nous avons donc cherché à tester la cohérence de l'interprétation de Le Doussal et Sen dans nos systèmes.

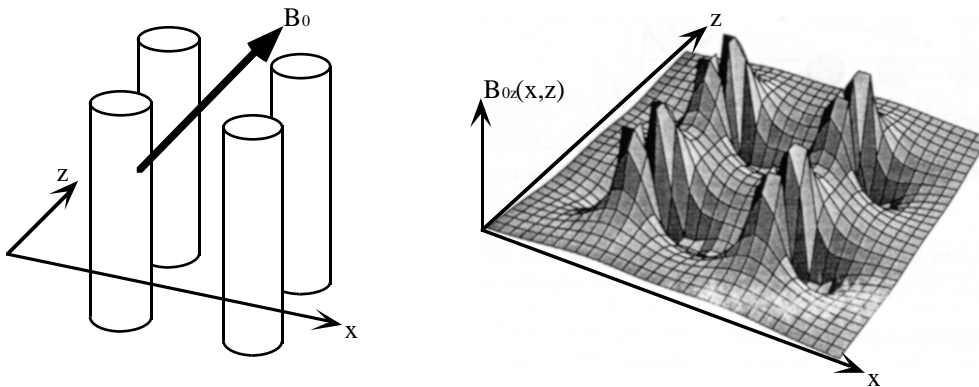


Figure AIII-31 : Inhomogénéités de champ B_0 dans un système de 4 cylindres disposés en carré. Le champ magnétique B_0 est imposé selon la direction z . La carte de la composante en z du champ créé par les cylindres montre clairement de nombreux points selle d'aimantation. Reproduit d'après Bobroff (1996).

Dans le cadre de leur modèle 1D, les deux auteurs prédisent :

- Des courbes de relaxation multi-exponentielles, présentant aux temps longs une queue monoexponentielle, sur laquelle il définissent un temps de relaxation $T_{2CPMG}(\tau)$.

- Une évolution de $1/T_{2CPMG}(\tau)$ en fonction de τ bien moins rapide que celle prédite par Carr et Purcell, avec aux faibles τ un régime parabolique similaire à la formule de Carr et Purcell ci-dessus, suivie d'un régime de dépendance linéaire, puis une saturation aux grands τ à une valeur notée $1/T_{2Hahn}$. Le régime de dépendance linéaire a été depuis confirmé expérimentalement et par simulation 3D de marche aléatoire de spins par Bobroff (1996) dans le système de cylindres parallèles ci-dessus.

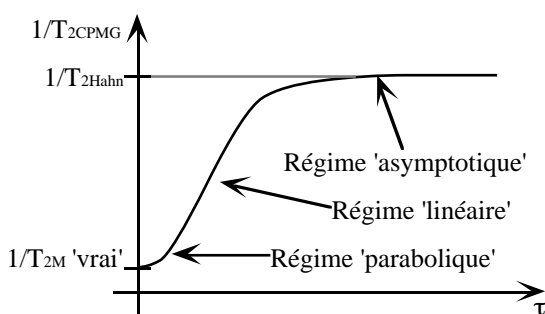


Figure AIII-32 : Évolution-type de la vitesse de relaxation 'CPMG' en fonction de l'intervalle de temps entre les pulses π , en présence de points stationnaires pour le champ B_0 (selon Le Doussal et Sen, 1992). La convergence vers le régime asymptotique est en fait très lente, et s'effectue en $1/\tau$.

Nous avons pu vérifier les deux prédictions dans nos échantillons. Tout d'abord, le caractère multiexponentiel des courbes de relaxation est clairement établi. Ensuite, il est difficile de répondre de manière catégorique à la question de la présence des queues monoexponentielles ; néanmoins aucun élément expérimental n'a pu réfuter cette hypothèse. Enfin, nous avons cherché à vérifier la deuxième assertion en estimant $T_{2CPMG}(\tau)$ par ajustement monoexponentiel de chaque queue de courbe. Pour chaque échantillon, nous avons alors trouvé une évolution en τ compatible soit avec la partie haute du régime linéaire prédit par Le Doussal et Sen, soit avec la zone de transition linéaire-saturation. Les expériences de CPMG accèdent ainsi l'hypothèse de la présence de points stationnaires de \vec{B}_0 à l'intérieur des pores, et donc l'hypothèse d'inhomogénéités de champ créées à l'échelle des billes par des contrastes de susceptibilité pores-matériaux.

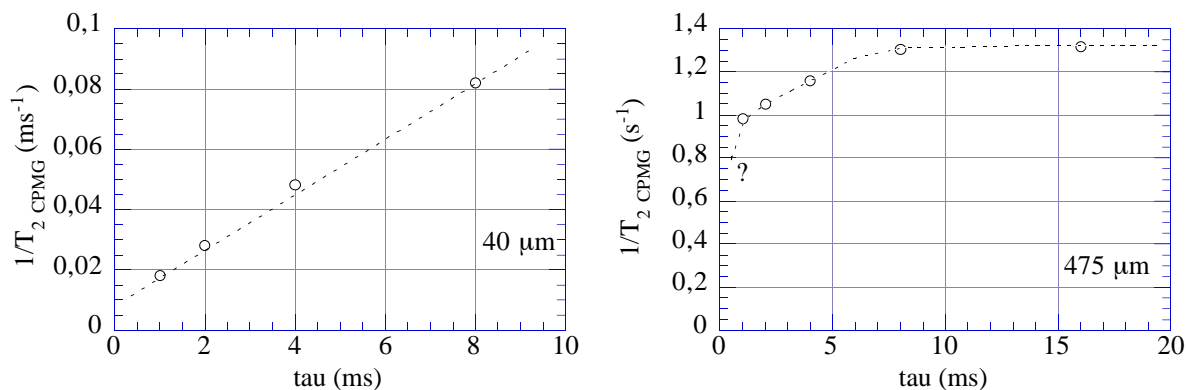


Figure AIII-33 : Évolution de $T_{2CPMG}(\tau)$ en fonction de τ . A gauche : Billes de $40\mu\text{m}$. A droite : billes de $475 \mu\text{m}$.

Notons enfin que l'allure des courbes ci-dessus suggère que les vitesses de relaxation à $\tau = 1ms$ utilisées plus haut pour estimer l'importance de la relaxivité de surface étaient effectivement de larges majorants de la vitesse de relaxation 'vraie', et donne donc a posteriori matière à justifier l'utilisation faite de l'hypothèse de diffusion rapide pour exploiter les données.

En l'absence d'une modélisation plus poussée de nos échantillons -du type par exemple de celle de Bobroff (1996) pour les cylindres-, il ne nous est pas possible d'exploiter plus avant les résultats pour en extraire des informations plus précises sur la nature des inhomogénéités de champ. C'est sur une expérience d'écho de Hahn que cette interprétation quantitative va avoir lieu.

• Étude du T2 de Hahn

La séquence d'écho de Hahn présentée précédemment est une deuxième expérience permettant de mesurer la relaxation spin-spin. Beaucoup plus sensible aux inhomogénéités de champ que la CPMG, elle est en pratique moins utilisée en milieu poreux.

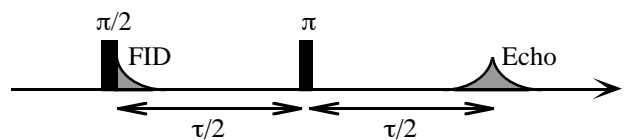


Figure AIII-34 : Séquence dite "d'écho de Hahn"

Elle consiste simplement à suivre l'amplitude de l'écho en fonction du temps τ . Dans le cas idéal où les molécules d'eau restent immobiles dans les inhomogénéités de champ, la refocalisation de l'aimantation au sommet de l'écho est parfaite, et l'amplitude mesurée évolue selon :

$$A(\tau) = Cste \times \exp\left(-\frac{\tau}{T_2}\right) \quad (\text{AIII-76})$$

A nouveau, la mobilité des molécules dans les inhomogénéités de champ peut perturber l'expérience. Dans l'hypothèse d'un fluide non-confiné diffusant dans un gradient de champ homogène de norme G , Carr et Purcell (1954) ont en particulier calculé que la relaxation perdait son caractère monoexponentiel, et que l'amplitude des échos décroissait de la manière suivante :

$$A(\tau) = Cste \times \exp\left(-\frac{\tau}{T_2} - \frac{D_0 \gamma^2 G^2 \tau^3}{12}\right) \quad (\text{AIII-77})$$

Néanmoins, dans nos échantillons, ce ne sont une fois de plus ni l'un ni l'autre de ces deux comportements que nous avons observé. Les courbes obtenues montrent en effet une relaxation plutôt monoexponentielle aux temps longs, avec un temps de relaxation très inférieur au véritable T_2 de l'eau et au minorant du T_{2M} des échantillons, et précédée d'un court régime de relaxation 'sur-exponentiel'.

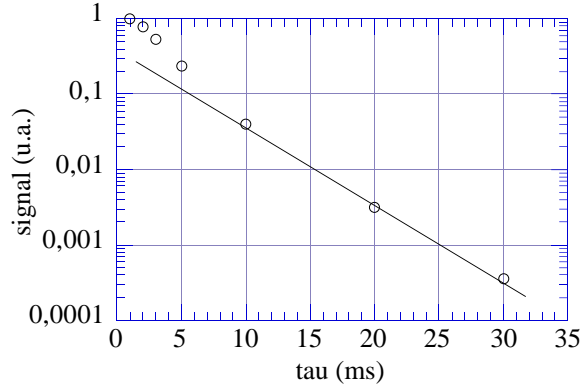


Figure AIII-35 : Mesure de relaxation transversale par écho de Hahn dans les billes de 40 μ m. Les points expérimentaux sont les cercles blancs. La droite indique le comportement monoexponentiel aux temps longs.

Le Doussal et Sen (1992) ont montré que ce comportement était qualitativement prédit par leur modèle de points stationnaires, avec aux temps courts un comportement en $exp(-Cste \times \tau^3)$, et aux temps long un comportement monoexponentiel de vitesse de relaxation :

$$\frac{1}{T_{2Hahn}} = \frac{1}{T_2} + \frac{2D_0}{l_c^2} \quad \text{avec} \quad l_c = \left(\frac{8D_0}{\gamma g_2} \right)^{1/4} \quad (\text{AIII-78})$$

L'unique condition de validité du modèle est que la longueur l_c reste petite devant la taille des pores. g_2 représente la courbure du champ B_0 au niveau des points stationnaires. T_{2Hahn} , qui est ici le temps de relaxation aux temps longs, n'est autre que la valeur à laquelle sature le temps de relaxation en CPMG. Si les inhomogénéités de champ ont lieu exclusivement à l'échelle des pores, il est possible d'estimer g_2 à partir de la largeur de raie Δf de l'échantillon par :

$$g_2 = \frac{\Delta f}{\gamma R_p^2} \quad (\text{AIII-79})$$

où R_p représente l'échelle de longueur sur laquelle ont lieu les fluctuations du champ magnétique. R_p peut ainsi se calculer à partir des données expérimentales selon :

$$R_p = l_c^2 \sqrt{\frac{\Delta f}{8D_0}} \quad (\text{AIII-80})$$

Dans le tableau ci-dessous, les valeurs de l_c déduites de l'expérience par la formule (AIII-78) sont systématiquement inférieures d'au moins un facteur 3-4 au 'diamètre' typique des pores, ce qui donne a posteriori une validation supplémentaire à notre cadre d'interprétation. Quant aux valeurs de R_p calculées par la relation (AIII-80), elles sont également toutes inférieures à la taille des pores. Ces résultats, plus que nous donner une nouvelle confirmation du caractère réaliste de l'hypothèse des points stationnaires, montrent ici surtout qu'il serait tout à fait envisageable physiquement que

l'ensemble des inhomogénéités de champ observées aient lieu à l'échelle des pores uniquement.

Diamètre nominal d des billes	40 μm	75 μm	100 μm	210 μm	475 μm	1.5mm
$T_{2\text{Hahn}}$ (ms)	3.5	5.6	26	15	88	144
'Diamètre' des pores ($=d/3$) (μm)	13	25	33	70	160	500
l_c (μm)	3.7	4.7	10	7	19	24
R_p déduit de l'expérience (μm)	3.4	4.48	7.7	9.8	25	39

Tableau AIII-8 : Estimations de l_c expérimentalement à partir du T_2 de Hahn par la formule (AIII-78), et de l'échelle R_p des inhomogénéités de B_0 par la formule (AIII-79).

L'examen des expériences de CPMG et d'écho de Hahn nous confirment donc ensemble pour tous nos échantillons (la première expérience justifiant le cadre théorique utilisé pour interpréter la deuxième) l'existence à l'échelle des pores d'inhomogénéités de champ dont l'amplitude pourrait expliquer seule les largeurs de raies des spectres 1D.

2.3.3 Autocorrélation temporelle du signal RMN

Nous présentons à présent une expérience, dite d'autocorrélation de signal, qui va nous permettre de confirmer de manière très visuelle les déductions faites des expériences de relaxation.

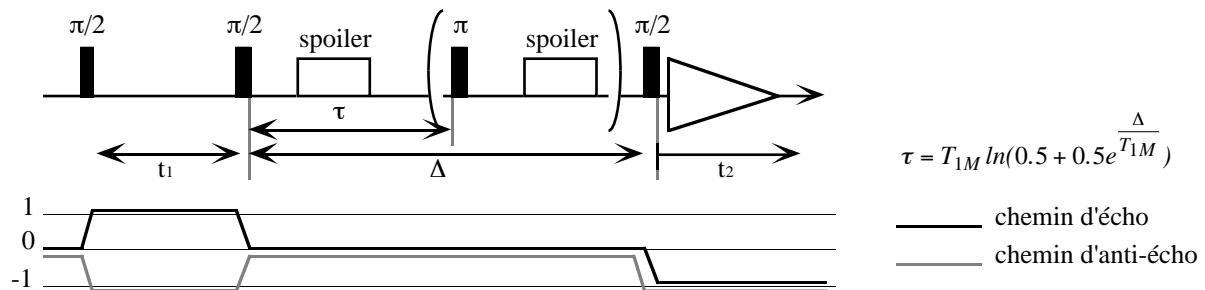


Figure AIII-36 : Séquence d'autocorrélation de signal RMN. Le pulse π et le spoiler en option permettent au besoin de diminuer (typiquement d'un facteur 10) le signal issu de la 'repousse' par relaxation de l'aimantation verticale pendant le temps Δ , de sorte à restaurer de bonnes conditions d'acquisition du signal en fin de séquence. T_{1M} est le T_1 "matériau".

L'esprit de cette expérience est le suivant. Considérons le signal RMN porté par un groupe de protons qui diffuseraient ensemble. En début d'expérience, les spins sont situés en un point du réseau poreux où la valeur locale de B_0 impose une certaine vitesse de précession, que nous notons ω_1 . Au terme du deuxième pulse, ils acquièrent ainsi le long du chemin d'écho un signal $e^{-i\omega_1 t_1}$. Pendant l'intervalle de temps Δ , ils conservent ce signal -hors phénomènes de relaxation que nous avons vu être homogènes sur l'ordre 0-, et se déplacent par diffusion en un autre point où du fait des inhomogénéités de champ, la vitesse de précession imposée par B_0 peut être différente

de ω_1 . Nous la notons ω_2 . Les spins créent ainsi à l'acquisition un signal $t_2 \mapsto e^{i(-\omega_1 t_1 + \omega_2 t_2)}$.

Au cours de l'expérience, la séquence est répétée plusieurs fois en incrémentant t_1 par valeurs régulières et en gardant Δ fixe. Si nous tenons compte de la relaxation spin-spin comme d'une relaxation homogène, le signal total mesuré peut ainsi s'exprimer selon :

$$S_{echo}(t_1, t_2) \propto \iint_{\omega_1, \omega_2} p(\omega_1, \omega_2) e^{i(-\omega_1 t_1 + \omega_2 t_2) - \frac{t_1 + t_2}{T_{2M}}} d\omega_1 d\omega_2 \quad t_1 \geq 0, t_2 \geq 0 \quad (\text{AIII-81})$$

où $p(\omega_1, \omega_2)$ est la densité de probabilité qu'une molécule ait une vitesse de précession ω_1 à un instant donné, et une vitesse ω_2 un instant Δ après. Nous n'avons pas fait cas dans cette formule de la relaxation spin-réseau qui, du fait de son homogénéité dans nos échantillons, ne ferait qu'ajouter un coefficient multiplicatif constant devant la double intégrale. Le but de l'expérience est d'observer la forme de $p(\omega_1, \omega_2)$ en fonction du temps de diffusion Δ .

Une simple transformation de Fourier 2D de $S_{echo}(t_1, t_2)$ pourrait permettre d'obtenir la convoluée de $p(\omega_1, \omega_2)$ avec la Lorentzienne bidimensionnelle :

$$\frac{1/T_{2M} - i\omega_1}{1/T_{2M}^2 + \omega_1^2} \frac{1/T_{2M} + i\omega_2}{1/T_{2M}^2 + \omega_2^2} \quad (\text{AIII-82})$$

Néanmoins, cette Lorentzienne est fondamentalement complexe et ne donne pas une convoluée de forme simple. De plus les parties réelles et imaginaires de la Lorentzienne décroissent en $1/\omega_1$ lorsque par exemple ω_1 devient grand. Elle possède de ce fait une base très large pouvant masquer dans le spectre certains détails de $p(\omega_1, \omega_2)$.

States et al. (1982) et Keeler et Neuhaus (1985) ont en fait montré qu'il était possible, en combinant la transformée de Fourier de $S_{echo}(t_1, t_2)$ à celle du signal $S_{anti-echo}(t_1, t_2)$ (voir schéma) de remplacer cette Lorentzienne par une fonction réelle positive plus 'fine' et décroissant cette fois-ci en $1/\omega^2$:

$$\frac{1/T_{2M}}{1/T_{2M}^2 + \omega_1^2} \frac{1/T_{2M}}{1/T_{2M}^2 + \omega_2^2} \quad (\text{AIII-83})$$

Une fois phasée, la convoluée de $p(\omega_1, \omega_2)$ par cette fonction porte le nom de *spectre 2D de pure phase* ou encore de *spectre 2D de pure absorption*. En prenant pour T_{2M} la valeur 'au pire' de 55ms trouvée dans les billes de 40 μm , nous obtenons comme largeur à mi-hauteur de la fonction 'convoluante' 6 Hz environ, soit une largeur suffisamment faible pour que les spectres 2D de pure phase qui suivent puissent être directement considérés comme des représentations fidèles de $p(\omega_1, \omega_2)$.

Deux cas extrêmes de spectres sont rencontrés (Ernst et al., 1987) :

- la raie inhomogène, qui présente des maxima d'intensité le long d'une ligne diagonale. Elle apparaît lorsque la fréquence de précession des spins ne varie pas au cours de l'expérience.

- la raie homogène, dont les lignes de niveau sont en cercle, en losange ou en étoile selon la hauteur à laquelle elles coupent le spectre. Cette raie est au contraire le résultat d'une parfaite redistribution des fréquences de précession pendant le temps Δ .

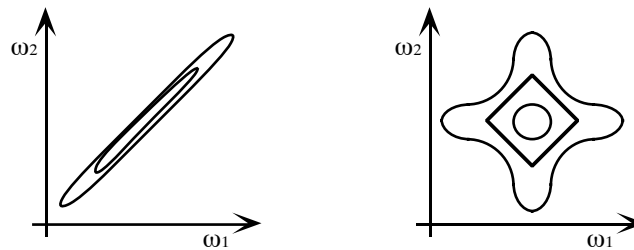


Figure AIII-37 : Les deux formes de raies extrêmes. A gauche : raie 2D inhomogène. A droite : raie 2D homogène. Sur de tels graphiques, ce sont les lignes de niveau du spectre qui sont représentées.

Les spectres obtenus pour les billes de $40\mu\text{m}$, de $75\mu\text{m}$ et de $210\mu\text{m}$ sont caricaturaux d'échantillons qui ne possèdent des inhomogénéités de champ qu'à l'échelle des pores (Figure AIII-38).

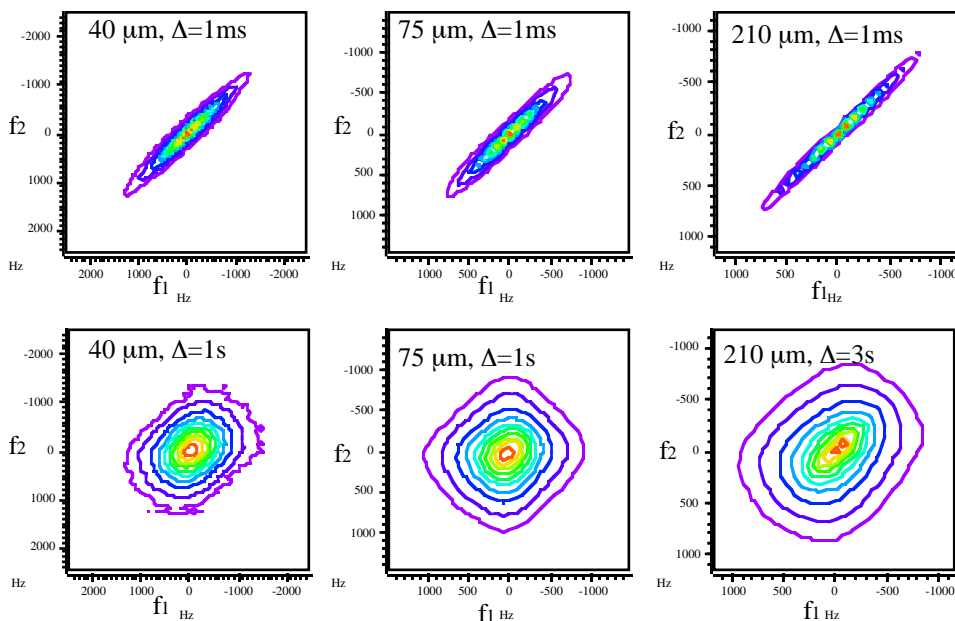


Figure AIII-38 : Spectres d'autocorrélation dans les billes de 40, 75 et $210\mu\text{m}$ pour diverse valeurs de Δ . Sur les axes, les fréquences sont données en terme d'offset par rapport à la fréquence des pulses au moment de l'expérience.

- Les spectres à 1 ms sont pratiquement de pures diagonales. Ce temps de 1 ms n'a cependant pas de réelle signification. Lors de l'acquisition des données, les temps t_1 et t_2 ont typiquement varié entre 0 et 10 ms . Les spectres doivent donc être considérés comme les spectres au temps le plus court que nous sachions faire. Étant donné qu'en 1 ms , une molécule d'eau parcourt typiquement $3\text{ }\mu\text{m}$ par diffusion, ils confirment la présence dans le matériau d'inhomogénéités de champ à des échelles supérieures à quelques microns.

- Les spectres à 1 s et/ou 3 s montrent quant à eux des raies quasiment homogènes. A l'échelle de la seconde, les molécules d'eau ont donc pu diffuser sur des distances supérieures à l'échelle de longueur des principales inhomogénéités. Or, ces distances de diffusion sont typiquement de $110\text{ }\mu\text{m}$ et $190\text{ }\mu\text{m}$ à 1 s et 3 s . Les spectres confirment ainsi que l'essentiel des inhomogénéités de champ a lieu à l'échelle des billes.

Pour les billes de $100\text{ }\mu\text{m}$ (Figure AIII-39), les spectres montrent un clair élargissement de la diagonale entre 1 ms et 1 s , élargissement qui semble en revanche ne se poursuivre que très lentement ensuite. Si nous attribuons la largeur du spectre à 3 s aux inhomogénéités à l'échelle des billes, et son allongement à des inhomogénéités de plus grande échelle, nous obtenons une répartition de ces deux type d'inhomogénéités de l'ordre de $\frac{1}{3} / \frac{2}{3}$.

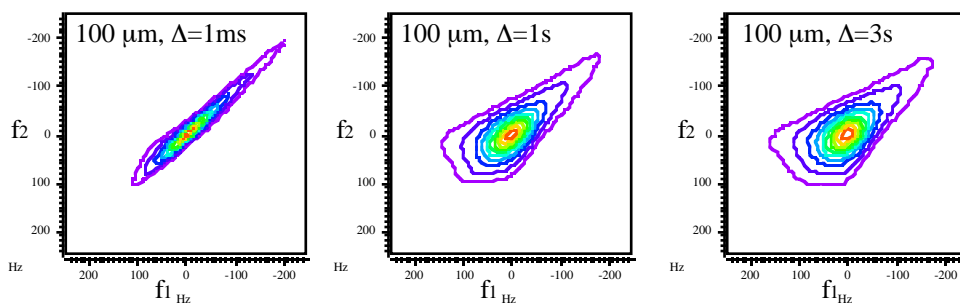


Figure AIII-39 : Spectres d'autocorrélation dans les billes de $100\text{ }\mu\text{m}$ pour diverse valeurs de Δ .

Dans les échantillons de $475\text{ }\mu\text{m}$ et 1.5 mm (Figure AIII-40), nous n'avons pas su mener les expériences suffisamment loin en temps pour faire parcourir aux molécules une distance correspondant au diamètre des billes : il aurait fallu des temps Δ de 20 s et de 3 mn respectivement, bien trop grands face au temps de relaxation T_1 pour espérer mesurer un quelconque signal à l'acquisition. L'élargissement latéral des raies observé à 3 s confirme néanmoins dans ces deux échantillons la présence d'inhomogénéités de champ à des échelles inférieures à la taille des billes. Une mesure approximative du rapport largeur/longueur des spectres à 3 s montrent que les inhomogénéités locales représentent au moins 25% des inhomogénéités totales dans les billes de $475\text{ }\mu\text{m}$, et au moins 10% dans les billes de 1.5 mm .

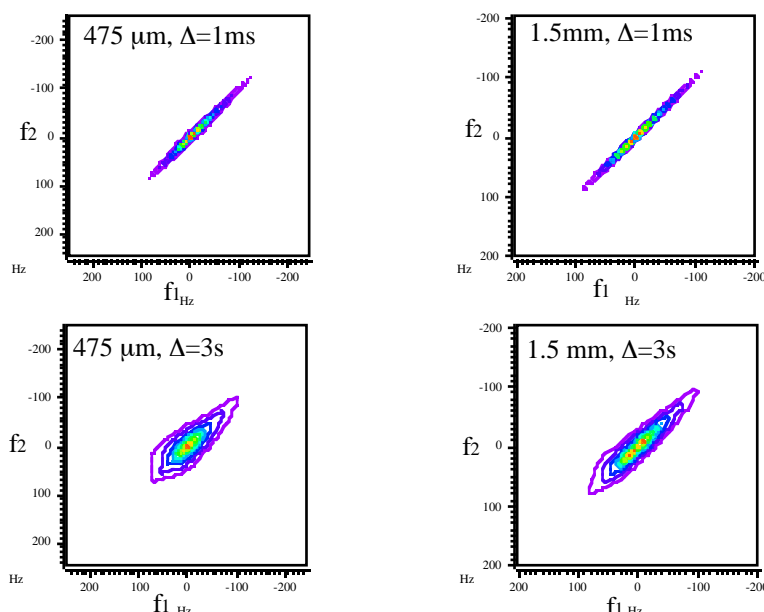


Figure AIII-40 : Spectres d'autocorrélation dans les billes de 475 μ m et 1.5mm.

2.3.4 Conclusion

Les différentes étapes du travail de caractérisation indiquent de manière concordante que nos échantillons possèdent tous des inhomogénéités de champ à l'échelle de leurs pores du même ordre de grandeur que les inhomogénéités observées globalement sur les spectres 1D. La dernière expérience d'autocorrélation de signal nous permet sans équivoque de quantifier (et/ou minorer) l'amplitude de ces inhomogénéités de petite échelle, et d'en déduire l'ordre de grandeur des gradients de champ selon .

$$\text{Gradient} \sim \frac{\Delta B_0 \text{ interne aux pores}}{\text{diamètre des pores}} \quad (\text{AIII-84})$$

Diamètre nominal des billes	40 μ m	75 μ m	100 μ m	210 μ m	475 μ m	1.5mm
ΔB_0 à l'échelle des pores (T)	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$7.3 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$>4.5 \cdot 10^{-7}$	$>2 \cdot 10^{-7}$
estimation du gradient de champ (G/cm)	174	63	2.1	21	0.3*	0.07*

Tableau AIII-9 : Estimation expérimentale des gradients de champ internes aux échantillons. Le Gauss/cm est l'unité traditionnelle utilisée en RMN. *Pour les billes de 475 μ m et 1.5mm, les gradients n'ont pas été estimés à partir de la taille des pores, mais à partir des 190 μ m parcourus par les molécules pendant l'expérience d'autocorrélation à 3s.

Indépendamment de cette recherche d'estimations, nous avons montré -hormis peut être pour l'échantillon 475 μ m- que les relaxivités de surface μ_2 sont toutes suffisamment faibles pour avoir, sinon une relaxation transversale uniforme, au moins une relaxation hors-inhomogénéités quasi-exponentielle. De ce point de vue, nos échantillons offrent donc ici de bons exemples de matériaux ne possédant qu'une seule taille de pores et qui, bien que proches du régime de diffusion rapide, exhibent néanmoins des cinétiques de relaxation fortement multiexponentielles du seul fait des inhomogénéités de champ.

3. Mesure RMN du propagateur de diffusion

3.1 Principe des mesures

Les séquences permettant de mesurer le propagateur de diffusion en milieu poreux fonctionnent toutes sur le principe suivant :

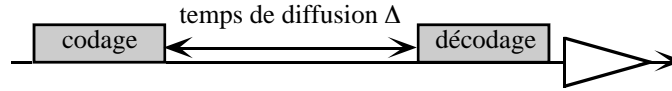


Figure AIII-41 : Canevas des séquences de mesure de propagateur

Nous supposons à nouveau que les molécules diffusent par 'paquets', et nous occultons volontairement les effets de la relaxation. Considérons donc un paquet de spins portant initialement dans son aimantation un signal RMN égal à 1. En début d'expérience, une sous-séquence de 'codage spatial' donne à ce signal une phase selon :

$$1 \mapsto e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} \quad (\text{AIII-85})$$

où \vec{r}_1 est le vecteur position du paquet dans l'espace et \vec{q} un vecteur d'onde décidé à l'avance. On laisse ensuite le paquet se déplacer librement au gré de la diffusion des molécules pendant un temps Δ . En fin d'expérience, une sous-séquence de 'décodage' modifie à nouveau la phase du signal en fonction de la position finale \vec{r}_2 du paquet de spin :

$$e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} \mapsto e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} \times e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_2} = e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad (\text{AIII-86})$$

Si nous considérons à présent l'ensemble des spins du système, l'amplitude (complexe) du signal détecté au moment de l'acquisition est ainsi :

$$M(\vec{q}, \Delta) \propto \iint_{\vec{r}_1, \vec{r}_2 \in \text{réseau poreux}} P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Delta) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (\text{AIII-87})$$

où $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Delta)$ est la densité de probabilité qu'une molécule se trouve en \vec{r}_1 à un instant donné et en \vec{r}_2 un instant Δ plus tard. Lorsque la répartition des molécules est homogène dans les pores, la restriction de $P(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Delta)$ au réseau poreux s'identifie au noyau de diffusion $N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \Delta)$ discuté au chapitre I, à savoir la densité de probabilité conditionnelle qu'une molécule atteigne la position \vec{r}_2 au temps Δ sachant qu'elle était en \vec{r}_1 à l'instant initial. $M(\vec{q}, \Delta)$ se réécrit alors :

$$M(\vec{q}, \Delta) \propto V_p \int_{\vec{r}} G(\vec{r}, \Delta) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 r \quad (\text{AIII-88})$$

Le vecteur d'intégration \vec{r} court cette fois-ci dans tout l'espace. $G(\vec{r}, \Delta)$ est le propagateur de diffusion du fluide dans l'espace réel. Ses propriétés font que d'un couple (\vec{q}, Δ) à un autre, $M(\vec{q}, \Delta)$ ne varie que par son module et pas par sa phase. En

recueillant ce module, nous obtenons ainsi à une constante multiplicative près la transformée de Fourier de $G(\vec{r}, \Delta)$.

3.2 Considérations expérimentales et choix de la séquence RMN

- **PGSE, PGSTE et APGSTE**

Il existe dans la littérature quantité de séquences permettant des mesures de propagateur (Stejskal et Tanner, 1965, Tanner, 1970, Williams et al., 1978, Stilbs, 1987, Kärger et al., 1988, Cotts et al., 1989, Gibbs et Johnson, 1991, Latour et al., 1993, Fordham et al., 1994, Wu et al., 1995, Sorland et al., 1997, Mair et al., 1998, Scharfenecker et al., 2001). Les différences entre les séquences portent en général :

- sur la manière d'effectuer le codage et la décodage de la phase
- sur la manière de transmettre le signal RMN pendant le temps de diffusion
- sur la manière de faire l'acquisition du signal lorsque les courants de Foucault dus aux pulses de gradient sont réellement trop gênants -ce qui n'était pas le cas sur notre appareil-.

Nous présentons ci-dessous les 3 séquences les plus fréquemment utilisées pour la diffusion des spins $1/2$. Toutes font usage de gradients de champ pulsés.

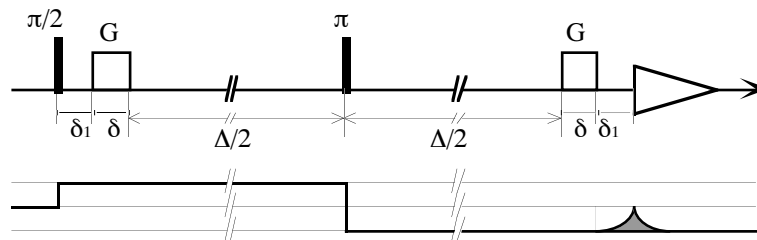


Figure AIII-42 : Séquence de PGSE (Pulsed Gradient Spin Echo) et son chemin de cohérence. (Stejskal et Tanner, 1965)

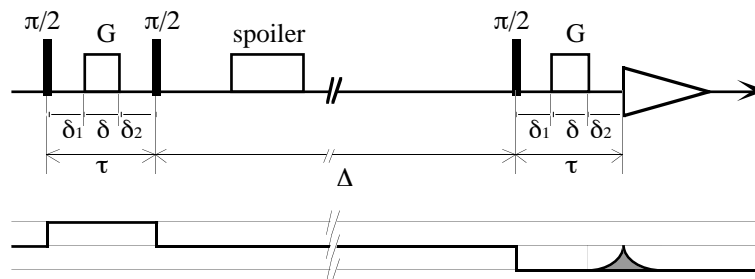


Figure AIII-43 : Séquence de PGSTE (Pulsed Gradient Stimulated Echo) et son chemin de cohérence. (Tanner, 1970)

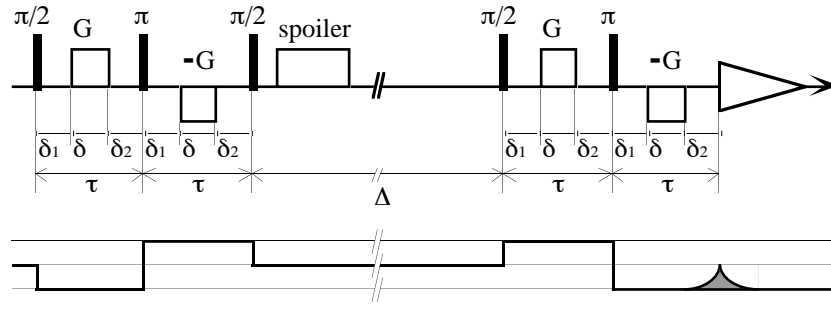


Figure AIII-44 : Séquence d'APGSTE (Alternated Gradient Stimulated Echo). Elle apparaît dans l'article de Cotts et al. (1989) sous le nom de séquence '13 intervalles, condition I'. Nous avons reconstitué son chemin de cohérence à partir de l'article original.

Pour chacune de ces séquences, la littérature donne l'intensité théorique du signal RMN quand le fluide est non-confiné et baigne dans un gradient de B_0 homogène de valeur \vec{G}_0 . Dans les formules qui suivent, nous avons modifié les définitions traditionnelles des constantes de temps de sorte à homogénéiser les notations. Pour la PGSE, Stejskal et Tanner (1965) ont établi que la quantité d'aimantation détectée était :

$$M_{PGSE}(\vec{G}, \Delta) = Cste \times e^{-\gamma^2 D_0 \left\{ \delta^2 \left(\Delta + \frac{2}{3} \delta \right) G^2 + \delta \left[2\delta^2 + 2\Delta(\delta + \delta_1) + 2\delta_1 \delta - \frac{2}{3} \delta^2 + \frac{\Delta^2}{2} \right] \vec{G} \cdot \vec{G}_0 + \frac{2}{3} \left(\frac{\Delta}{2} + \delta + \delta_1 \right)^3 G_0^2 \right\} - \frac{\Delta + 2\delta + 2\delta_1}{T_2}} \quad (\text{AIII-89})$$

Pour la PGSTE, le résultat de Tanner (1970) est :

$$M_{PGSTE}(\vec{G}, \Delta) = Cste \times e^{-\gamma^2 D_0 \left\{ \delta^2 \left(\Delta + \tau - \frac{\delta}{3} \right) G^2 + \delta \left[2\tau\Delta + 2\tau^2 - \frac{2\delta^2}{3} - \delta(\delta_1 + \delta_2) - (\delta_1^2 + \delta_2^2) \right] \vec{G} \cdot \vec{G}_0 + \tau^2 \left(\Delta + \frac{2\tau}{3} \right) G_0^2 \right\} - \frac{2\tau}{T_2} - \frac{\Delta}{T_1}} \quad (\text{AIII-90})$$

Enfin, pour l'APGSTE, Cotts et al. (1989) ont montré que :

$$M_{APGSTE}(\vec{G}, \Delta) = Cste \times e^{-\gamma^2 D_0 \left\{ \delta^2 \left(4\Delta + 6\tau - \frac{2\delta}{3} \right) G^2 + 2\tau\delta(\delta_1 - \delta_2) \vec{G} \cdot \vec{G}_0 + \frac{4}{3} \tau^3 G_0^2 \right\} - \frac{4\tau}{T_2} - \frac{\Delta}{T_1}} \quad (\text{AIII-91})$$

• **Mesure du propagateur dans le cas B_0 homogène, fluide non-confiné**

Le traitement classique des données suppose que les inhomogénéités de champ sont 'très faibles', à savoir ici que \vec{G}_0 est nul. Les formules précédentes prennent alors toutes la forme :

$$M(\vec{q}, \Delta) = e^{-D_0 q^2 \Delta - D_0 A q^2 - B \Delta - C} \quad (\text{AIII-92})$$

Le vecteur d'onde \vec{q} correspond à l'aire totale des pulses de gradient utilisés dans les phases de codage et de décodage :

$$\begin{aligned}\vec{q} &= -\gamma\vec{G}\delta \quad \text{en PGSE et en PGSTE} \\ \vec{q} &= 2\gamma\vec{G}\delta \quad \text{en APGSTE}\end{aligned}\tag{AIII-93}$$

A , B et C sont des constantes positives dépendant des intervalles de temps qui définissent l'expérience, et indépendantes de \vec{q} et de Δ . B et C décrivent les pertes de signal le long du chemin de cohérence par relaxation spin-réseau ou spin-spin. Afin d'éliminer cette information -non désirée- de relaxation, il est d'usage de ne pas traiter directement $M(\vec{q}, \Delta)$, mais :

$$I(\vec{q}, \Delta) = \frac{M(\vec{q}, \Delta)}{M(\vec{0}, \Delta)} = \underbrace{e^{-D_0 q^2 \Delta}}_{\mathcal{F}_{\text{gaussien}}(\vec{q}, \Delta)} \times \underbrace{e^{-D_0 A q^2}}_{\text{Att}(\vec{q})}\tag{AIII-94}$$

Les données étudiées apparaissent donc comme le produit du propagateur de diffusion gaussien $\mathcal{F}_{\text{gaussien}}(\vec{q}, \Delta)$ et d'une fonction d'atténuation $\text{Att}(\vec{q})$ qui correspondent respectivement aux pertes d'aimantation par diffusion pendant les phases de diffusion et de codage-décodage.

Dans le cas de la diffusion non-confinée, le but expérimental généralement poursuivi est uniquement la mesure du coefficient de diffusion D_0 . L'expérience se limite ainsi à quelques mesures à \vec{q} variable et Δ fixé, puis à un ajustement brutal des résultats par la formule (AIII-94).

• Mesure du propagateur dans le cas B_0 homogène, fluide confiné

Dans le cas qui nous intéresse ici, à savoir une véritable mesure expérimentale du propagateur de diffusion, deux remarques doivent être faites d'emblée :

1 - Même dans le cas gaussien, le propagateur n'est mesuré qu'à une fonction $\text{Att}(\vec{q})$ près. Dans cet exemple, cette fonction, parfaitement connue, peut être intégrée dans l'interprétation des résultats, mais il n'en ira pas toujours de même.

2 - Le temps Δ intervenant dans le propagateur n'est en fait pas connu avec précision. La diffusion fait son oeuvre dès les premiers instants de la séquence de codage, bien avant que "l'hélice d'aimantation" de vecteur d'onde \vec{q} ne soit créée complètement. Il n'existe donc pas de véritable 'top' de départ pour l'expérience, pas plus qu'il n'existe de 'top' d'arrivée (voir l'appendice de Fordham et al., 1994). Le temps Δ expérimental ne mesure que l'intervalle de temps pendant lequel l'hélice de vecteur \vec{q} est constituée. Il n'est donc représentatif du temps 'propagateur' qu'à une constante près de l'ordre de la durée des sous-séquences de codage et décodage.

Bien que ce ne soit pas la manière traditionnelle de procéder, nous écrirons ainsi qualitativement dans notre thèse :

$$I(\vec{q}, \Delta) = \frac{M(\vec{q}, \Delta)}{M(\vec{0}, \Delta)} \approx \mathcal{F}(\vec{q}, \Delta) \times \text{Att}(\vec{q})\tag{AIII-95}$$

Il nous paraît légitime de séparer ainsi la phase de diffusion des phases de codage-décodage. En effet, l'hélice d'aimantation n'étant jamais pleinement formée pendant ces dernières, ces sous-séquences n'apportent pas de réelle information sur la diffusion au vecteur d'onde \vec{q} . Bien que la formule ci dessus ne soit pas tout à fait exacte, nous

pensons cependant que l'on commettrait une erreur bien plus grande en cherchant à intégrer codage et décodage directement dans le propagateur $\mathcal{G}(\vec{q}, \Delta)$.

Il devient en outre clair qu'une mesure de propagateur sera d'autant moins discutable que les phases de codage et de décodage seront courtes, et que les pertes d'aimantation pendant celles-ci seront faibles.

• **Sensibilité des séquences aux inhomogénéités de champ**

Il est possible d'établir parmi les trois séquences présentées une hiérarchie en fonction de leur sensibilité aux inhomogénéités de champ. Dans l'hypothèse d'inhomogénéités de champ B_0 prenant la forme d'un gradient de champ homogène \vec{G}_0 , les expressions théoriques des aimantations dans le cas non-confiné s'écrivent :

$$M(\vec{q}, \Delta) = e^{-D_0 q^2 \Delta - D_0 A q^2 - D_0 E(\Delta) \vec{q} \cdot \vec{G}_0 - D_0 F(\Delta) G_0^2 - B\Delta - C} \quad (\text{AIII-96})$$

d'où :

$$I(\vec{q}, \Delta) = \frac{M(\vec{q}, \Delta)}{M(\vec{0}, \Delta)} = e^{-D_0 q^2 \Delta} \times e^{-D_0 A q^2 - D_0 E(\Delta) \vec{q} \cdot \vec{G}_0} \quad (\text{AIII-97})$$

$E(\Delta)$ et $F(\Delta)$ sont des polynômes en Δ dont les coefficients se calculent à partir des constantes de temps des phases de codage-décodage. Par rapport au cas homogène, nous voyons apparaître dans (AIII-97) un terme en $\vec{q} \cdot \vec{G}_0$. Ce terme croisé est une cause majeure de perturbation des mesures, d'autant plus que dans des conditions réelles d'expérience, \vec{G}_0 n'est ni homogène, ni connu à l'avance.

Dans le cas de la PGSE, cette perturbation est la plus forte qui soit, avec un polynôme $E(\Delta)$ de degré 2. En effet, le signal est transmis pendant le temps de diffusion sur les niveaux de cohérence 1 et -1, niveaux sur lesquels \vec{G}_0 a loisir d'agir pendant toute la durée de la séquence. La condition pour que \vec{G}_0 passe inaperçu devant l'amplitude G des pulses de gradient est donc :

$$G_0 \ll \frac{\delta}{\Delta} G \quad (\text{AIII-98})$$

Dans nos expériences, δ sera de l'ordre de 1ms, et Δ prendra typiquement des valeurs jusqu'à 1s. Cette condition devient donc : $G_0 \ll G / 1000$.

La PGSTE présente un net progrès par rapport à la PGSE, avec une transmission du signal pendant la phase de diffusion qui s'effectue sur le niveau 0, niveau insensible aux inhomogénéités de champ. L'effet perturbateur de \vec{G}_0 se maintient en revanche en début et en fin de séquence, et peut créer au codage et au décodage des distorsions de phase dans le signal RMN. En particulier, l'hélice d'aimantation de vecteur \vec{q} sensée constituer les conditions initiales de l'expérience peut s'en trouver déformée. $E(\Delta)$ est de degré 1, et la condition pour que \vec{G}_0 puisse être négligé devient :

$$G_0 \ll G \quad (\text{AIII-99})$$

L'APGSTE enfin, en plus de faire transiter le signal sur le niveau 0 pendant la phase de diffusion, possède une technique de codage-décodage capable, quand \vec{G}_0 est homogène, de créer des hélices d'aimantation non-distordues : $E(\Delta)$ devient une constante. En centrant les pulses de gradient entre les pulses radiofréquence -c'est à dire, en prenant $\delta_1 = \delta_2$ -, il est possible de surcroît d'éliminer complètement le terme croisé $\vec{q} \cdot \vec{G}_0$ et de retrouver ainsi les conditions d'expérience idéales du cas $\vec{G}_0 = 0$.

Cela ne signifie pas pour autant que \vec{G}_0 soit totalement inopérant pendant l'expérience : le polynôme $F(\Delta)$, éliminé lors de la normalisation du signal par $M(\vec{0}, \Delta)$, reste bien réel. Dans le cas où \vec{G}_0 est inhomogène, il reste possible en particulier que l'hélice d'aimantation initiale, bien que de phase non distordue, présente localement des modulations d'intensité fonctions de la valeur locale de \vec{G}_0 . L'APGSTE n'enlève donc pas l'aspect 'course contre la montre' des étapes de codage et de décodage.

Soulignons néanmoins que même lorsque la condition $\delta_1 = \delta_2$ n'est pas mathématiquement respectée, l'APGSTE permet de conserver dans le cas non-confiné une relation de la forme :

$$I(\vec{q}, \Delta) = \mathcal{G}(\vec{q}, \Delta) \times Att(\vec{q}) \quad (\text{AIII-100})$$

où $Att(\vec{q})$ dépend à présent de \vec{G}_0 (cette dépendance disparaît quand \vec{G}_0 est uniforme et que $\delta_1 = \delta_2$) et ne dépend pas de Δ , chose que ne peuvent assurer aucune des deux autres séquences.

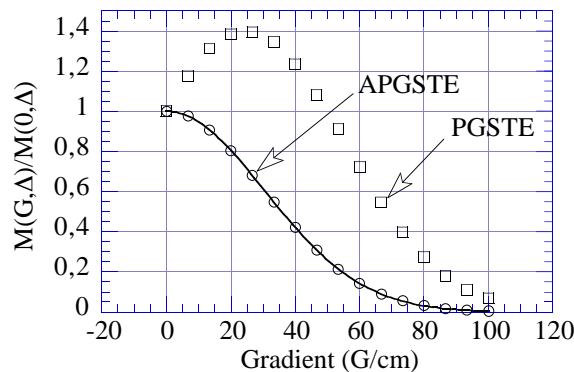


Figure AIII-45 : Mesure effectuées sur un échantillon d'eau libre à 20°C en présence d'un gradient de B_0 de 19 G/cm. Durée des pulses de gradient : 1ms en PGSTE, 500μs en APGSTE. $\Delta=40$ ms. L'APGSTE reste insensible au gradient de B_0 et montre le comportement gaussien attendu. La PGSTE donne dans ce cas simple une gaussienne décalée par rapport à l'origine. Les symboles correspondent aux points expérimentaux. La ligne continue est le résultat d'un ajustement gaussien des mesures d'APGSTE.

• Choix de la séquence RMN

L'intensité maximale des gradients pouvant être générés par notre appareil est de 180 G/cm. En pratique, nous utiliserons des gradients compris entre 0 et 150 G/cm essentiellement par pas de 10 G/cm. L'amplitude des gradients de champ magnétique

B_0 dans nos échantillons a quant à elle été minorée dans un paragraphe précédent. Nous redonnons ci-dessous les données chiffrées de ces estimations.

Diamètre nominal des billes	40 μm	75 μm	100 μm	210 μm	475 μm	1.5mm
Estimation du gradient de champ intrinsèque (G/cm)	174	63	2.1	21	0.3	0.07

Tableau AIII-10 : Estimation des gradients de champ B_0 dans les échantillons. (Reproduction du tableau AIII-9).

D'emblée, il apparaît que la PGSE est absolument à proscrire dans nos expériences. La PGSTE peut s'accommoder des échantillons 475 μm et 1.5mm et dans une moindre mesure 100 μm , mais est mise en échec dans les 3 derniers échantillons que seule l'APGSTE de Cotts et al. peut traiter. Dans un souci d'uniformiser nos méthodes expérimentales, nous avons ainsi retenu l'APGSTE pour tous nos échantillons. L'APGSTE de Cotts et al. ne doit cependant pas être regardée comme une panacée, car ses phases de codage et de décodage sont légèrement moins rapides que pour les 2 autres séquences.

3.3 Mise en oeuvre de la séquence de Cotts (APGSTE)

Nous avons adapté la séquence de Cotts et al. à notre spectromètre. Les pulses de gradients, qu'il ne nous est pas possible de faire carrés ont été remplacés par des pulses trapézoïdaux. Nous avons calculé qu'il suffisait de garder ces pulses symétriques entre les pulses RF pour conserver au plan théorique le découplage entre gradients pulsés et gradient de B_0 . Les valeurs des constantes de temps sont :

$$\delta_1 = 100\mu\text{s} \quad \alpha = 60\mu\text{s} \quad \delta = 440\mu\text{s}$$

Le constante δ_1 permet d'attendre après chaque gradient la fin des courants de Foucault. Les phases de codage et de décodage durent chacune 1.520ms.

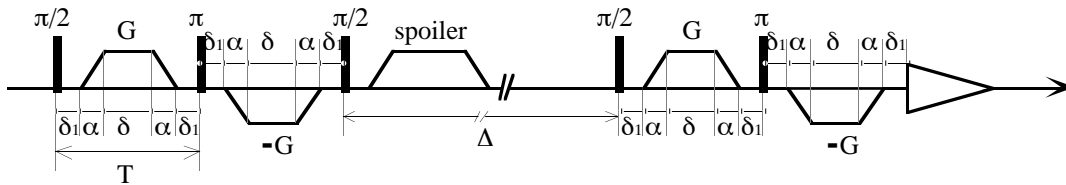


Figure AIII-46 : Définition des constantes de temps de la séquence écrite pendant la thèse

Avec ces constantes, le vecteur d'onde \vec{q} s'exprime selon :

$$\vec{q} = 2\gamma(\delta + \alpha)\vec{G} \quad \text{avec} \quad 2(\delta + \alpha) = 1\text{ms} \quad (\text{AIII-101})$$

Nous avons calculé par résolution de l'équation de Bloch-Torrey l'aimantation mesurée par cette séquence pour une diffusion non-confinée dans un gradient de champ magnétique \vec{G}_0 homogène :

$$M(\vec{q}, \Delta) = Cste \times \exp\left\{-\frac{4}{3}D_0\gamma^2G_0^2T^3\right\} \times \exp\left\{-D_0q^2\left[\frac{83}{30}\alpha^3 + \frac{83}{12}\alpha^2\delta + \frac{11}{2}\alpha\delta^2 + \frac{4}{3}\delta^3 + 3\delta_1(\delta + \alpha)^2\right]/(\delta + \alpha)^2\right\} \quad (\text{AIII-102})$$

$$\times \mathcal{G}_{\text{gaussien}}(\vec{q}, \Delta) \times \exp\left\{-\frac{4T}{T_2} - \frac{\Delta}{T_1}\right\}$$

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de cyclage de phase pour cette expérience, les quelques auteurs utilisant la séquence de Cotts restant au mieux muets sur ce point, ou proposant au pire des schémas de cyclage nettement insuffisants pour nos applications. Nous avons donc dû concevoir notre propre cyclage, qui élimine la quasi-totalité des chemins non-désirés (tous, sauf 1, voir schéma).

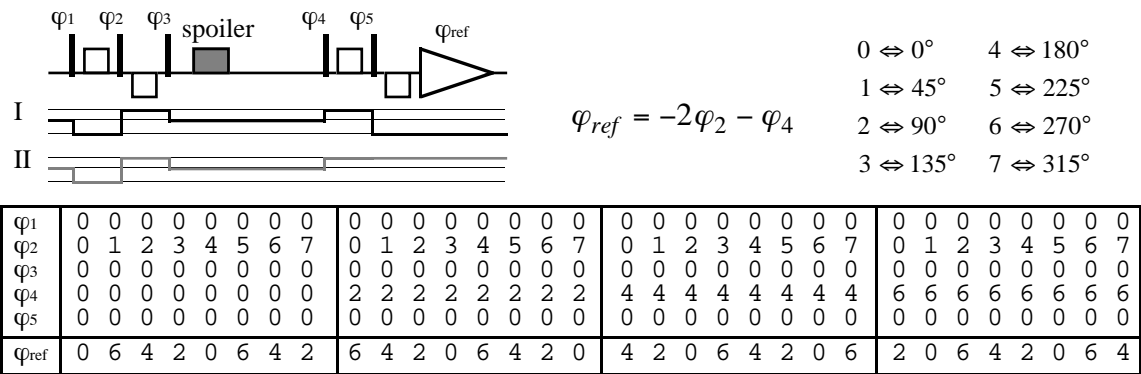


Figure AIII-47 : Cyclage de phase en 32 étapes de l'APGSTE conçu pendant la thèse. Le spoiler assure le passage par le niveau 0 pendant la phase de diffusion. Seuls les transferts +2 et +1 au niveau des pulses 2 et 4 sont sélectionnés par cyclage. 2 chemins sont préservés : le chemin I, pertinent pour l'expérience, et le chemin II, qui ne donne pas de signal significatif : en plus d'être filtré à 99% par le circuit d'acquisition, il ne produit pas d'écho, et son signal est complètement détruit en présence de gradients bipolaires non-nuls. Le fait de ne pas chercher à l'éliminer nous a permis de limiter le nombre d'étapes du cyclage.

3.4 Identification a priori des sources d'erreur

• Relaxivité de surface et uniformité du processus de relaxation

Schwartz et al. (1994), Sen et al. (1994), et Bergman et Dunn (1995) ont étudié l'influence de la relaxivité de surface sur les mesures de propagateur dans divers systèmes de sphères.

Bergman et Dunn, considérant l'allure générale du propagateur dans un empilement cubique simple, ont montré que son influence pouvait être négligée pour des critères $\mu a / D_0$ de Brownstein et Tarr inférieurs à 0.2 -nous rappelons ici que a désigne le rayon des pores, typiquement de l'ordre de 1/6 du diamètre des billes-.

Schwartz et al. et Sen et al. se sont focalisés de manière plus quantitative sur le coefficient de diffusion dépendant du temps $D(t)$. Ils ont montré, de manière cohérente avec Bergman et Dunn, que la phase de 'décroissance aux temps courts' était insensible à la relaxivité pour $\mu a / D_0 < 0.2$, mais que des dérives pouvaient apparaître sur la valeur du coefficient de diffusion aux temps longs, d'autant plus que les étranglements de pores entre sphères voisines étaient étroits. Ils ont trouvé une baisse relative de ce coefficient de diffusion, linéaire en $\mu a / D_0$ (au moins pour $\mu a / D_0 < 1$) atteignant 5% pour $\mu a / D_0 \approx 0.2$ dans un réseau cubique simple de sphères, et jusqu'à 15% pour une valeur de 0.05 dans un empilement désordonné.

Étant donné que dans la séquence d'APGSTE, la phase de diffusion se fait sur le niveau de cohérence 0, c'est ici la relaxivité 'longitudinale' que nous devons considérer.

Diamètre nominal des billes	40 μm	75 μm	100 μm	210 μm	475 μm	1.5mm
Critère $\mu_1 a / D_0$ de Brownstein et Tarr	0.012	0.0016	0.0005	0.0043	0.07	<0.07

Tableau AIII-11 : Critères de Brownstein et Tarr mesurés précédemment dans nos échantillons.

Il est clair qu'aucune perturbation ne sera visible pour les échantillons de 75, 100 et 210 μm . Une sous estimation de l'ordre de 3% du coefficient de diffusion aux temps longs est en revanche à prévoir pour les billes de 40 μm . Les mesures faites sur les billes de 475 μm et 1.5mm se limiteront enfin au régime des 'temps courts' -c'est à dire, des temps pendant lesquels une molécule ne voyage pas plus loin qu'une taille de pore-. Tant que nous resterons dans cette limite, les critères certes déjà élevés de 0.07 devraient donc passer inaperçus.

• Imperfection des phases de codage-décodage

Ces deux opérations sont théoriquement parfaites en milieu non-confiné et quand le gradient de B_0 est homogène. Il ne faut cependant pas perdre de vue que même dans ce cas idéal, l'hélice d'aimantation est pondérée à sa création par un terme de l'ordre de :

$$\Gamma = \exp\left\{-\frac{2}{3} D_0 \gamma^2 G_0^2 T^3\right\} \quad (\text{AIII-103})$$

et que ce terme agit de même lors du décodage. Dans des échantillons qui comme les nôtres, ont certainement des gradients internes inhomogènes, Γ est amené à fluctuer à travers l'espace. Nous avons calculé sa valeur pour les forces de gradients précédemment estimées dans chacun de nos échantillons.

Diamètre nominal des billes	40 μm	75 μm	100 μm	210 μm	475 μm	1.5mm
gradient interne (G/cm)	174	63	2.1	21	0.3	0.07
Γ	0.89	0.985	0.99998	0.998	0.9999996	0.99999998

Tableau AIII-12 : Coefficient Γ correspondant aux gradients de champs internes aux échantillons.

En partant du principe que tous nos échantillons possèdent pour B_0 des points stationnaires, c'est à dire des points où Γ vaut 1, nous voyons que l'hélice pourra subir des modulations d'amplitude de l'ordre de 10% dans les billes de $40\mu m$. Ces modulations seront de l'ordre du % dans les billes de $75\mu m$, et négligeables en revanche dans tous les autres échantillons.

Par ailleurs, la perfection théorique du codage et du décodage ne vaut que pour un fluide non-confiné. Dans nos échantillons, ce ne sera évidemment pas le cas. Il nous faut en fait comparer la distance typiquement parcourue par une molécule d'eau pendant les $1.5ms$ que dure une phase de codage ou de décodage (c'est à dire $4\mu m$) à la taille des pores. Cette distance commence à être très inférieure à la taille des pores uniquement pour les billes dont le diamètre est supérieur à $100\mu m$. La comparaison s'avère en revanche plus critique dans les billes de $40\mu m$ et de $75\mu m$, et il est possible que dans ces échantillons, l'hélice d'aimantation initiale subira en plus des modulations d'amplitude de légères distorsions de phase.

Enfin, tout n'est que suppositions quant au caractère homogène de la relaxation spin-spin : nous savons que les majorations trouvées pour les relaxivités de surface μ_2 sont certainement très larges -hormis peut être pour les billes de $100\mu m$ dont le critère 'transversal' de Brownstein et Tarr est de manière certaine inférieur à 0.07-, mais nous n'avons pas de moyen de chiffrer cette erreur. La possible inhomogénéité de la relaxation transversale doit donc s'ajouter aux autres sources d'imperfection. Étant donnée la brièveté des phases de codage et de décodage ($1.5ms$) face aux temps de relaxation T_{2M} (temps que nous avons pu minorer précédemment) nous pensons que les modulations d'amplitude induites sur l'hélice d'aimantation initiale devraient néanmoins rester minimales.

Modulation d'amplitude et distorsion de phase sont des problèmes dont nous pouvons au plus avoir conscience. En l'absence d'une modélisation complète du problème, il ne nous est pas possible de mieux les estimer.

• Effets de taille finie de l'échantillon

Nos échantillons ne font que $1cm$ de haut, et nous pensons que des effets de taille finie peuvent apparaître aux temps longs pour les faibles valeurs de propagateur. En effet dans le cas infini, Mitra et al. (1992) ont montré qu'une bonne estimation qualitative du propagateur dans l'espace réciproque était donnée par :

$$\mathcal{G}_A(\vec{q}, \Delta) \approx \mathcal{G}_{gaussien}(\vec{q}, \Delta) + \mathcal{F}(\vec{q}) \otimes \mathcal{G}_{gaussien}(\vec{q}, \Delta) \quad (\text{AIII-104})$$

où $\mathcal{G}_{gaussien}(\vec{q}, \Delta)$ est le propagateur gaussien en milieu non-confiné (où D_0 a cependant été divisé par la tortuosité du matériau), $\mathcal{F}(\vec{q})$ représente à une constante multiplicative près la partie régulière de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des parties connexes du réseau poreux, et \otimes est le produit de convolution. Considérons à présent un échantillon de taille finie. Si nous suivons le même raisonnement que Mitra et al., nous devons remplacer $\mathcal{G}_{gaussien}(\vec{q}, \Delta)$ par le propagateur d'un échantillon d'eau libre "emprisonnée" dans le tube à essais, à savoir :

$$\mathcal{G}_A(\vec{q}, \Delta) \approx \mathcal{G}_{tube \text{ à essais}}(\vec{q}, \Delta) + \mathcal{F}(\vec{q}) \otimes \mathcal{G}_{tube \text{ à essais}}(\vec{q}, \Delta) \quad (\text{AIII-105})$$

Les courbes qui suivent montrent qu'aux temps longs, $G_{tube \text{ à essais}}$ présente par rapport au propagateur gaussien une queue non gaussienne aux grands vecteurs d'onde, mais que cela mis à part, ces deux propagateurs sont extrêmement proches l'un de l'autre.

Dans les formules ci-dessus, le produit de convolution sera donc certainement peu sensible au confinement. En revanche, si $\mathcal{F}(\vec{q})$ est trop faible, les informations structurales sur le matériau portées par ce produit seront noyées sous la queue du propagateur situé immédiatement à droite du signe égal. Nous pensons ainsi que la hauteur de cette queue, ici de l'ordre de 10^{-4} , fixe un seuil au dessus duquel la mesure du propagateur sera peu perturbée par la taille finie de l'échantillon, mais en dessous duquel il sera en revanche impossible de travailler.

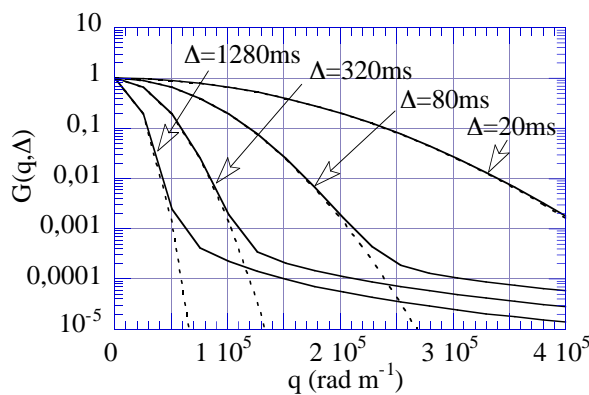


Figure AIII-48 : Estimation théorique du propagateur de diffusion d'eau non confinée. En trait pointillé : échantillon infini. En trait continu : échantillon contenu entre 2 plans parallèles distants de 1cm. (Les vecteurs d'onde sont orientés perpendiculairement aux plans).

• **Stabilité de la température de l'échantillon**

Le temps de relaxation "matériau" T_{1M} est un paramètre caché de l'expérience. Tout est fait pour qu'il n'intervienne pas dans les résultats. De sa stabilité dépend cependant l'efficacité de son élimination lors de la renormalisation des mesures 'brutes' de RMN par les points à gradient nul. La question de la stabilité se pose également pour le coefficient de diffusion, coefficient qui fixe la cinétique d'évolution du propagateur.

Dans nos expériences, le T_1 de l'eau libre et D_0 ne dépendent que de la température. Nous avons mesuré en continu cette dernière au niveau de l'échantillon pendant 24h au moyen d'une sonde Pt1000, et avons trouvé un écart type de 0.06°C . En nous appuyant sur les travaux de Krynicky et al. (1978), et de Simpson et Carr (1958) qui ont estimé qu'autour de 20°C , T_1 et D_0 augmentent respectivement de 0.08 s et $0.05 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ par degré, nous déduisons que T_1 et D_0 ont eux même pour écarts types $\delta T_1 = 5\text{ ms}$ et $\delta D_0 = 0.003 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Si nous nous en remettons aux résultats de Brownstein et Tarr sur la valeur de T_{1M} en diffusion rapide, l'incertitude sur T_1 se transmet à T_{1M} selon :

$$\delta T_{1M} = \frac{T_{1M}^2}{T_1^2} \delta T_1 \tag{AIII-106}$$

• Erreurs à l'acquisition du signal

Nous procédons à présent à l'inventaire des facteurs à prendre en compte pour estimer les erreurs de mesure sur les intensités renormalisées $I(\vec{q}, \Delta)$. Nous en avons dénombrés cinq :

1 - Le *bruit de fond électromagnétique*, dont l'intensité peut être mesurée sur un spectre, génère sur l'aimantation $M(\vec{q}, \Delta)$ une erreur absolue dont nous notons l'écart type δM . Il induit sur $I(\vec{q}, \Delta)$ une erreur d'écart type :

$$\delta I_1(\vec{q}, \Delta) = \frac{\delta M}{M(\vec{0}, \Delta)^2} \sqrt{1 + I(\vec{q}, \Delta)^2} \quad (\text{AIII-107})$$

L'amplitude de ce bruit à l'acquisition a toujours été largement supérieure au pas de discrétisation du signal du convertisseur analogique-numérique. Ceci nous permet de négliger ici les erreurs dues à la quantification du signal lors de sa digitalisation.

2 - Même sans bruit de fond, l'amplitude de signal en bout de *chaîne de mesure* demeure irreproductible. Pour une seule acquisition, nous avons mesuré sur cette amplitude un écart type relatif de 7‰. Pour 32 acquisitions, et en tenant compte de la renormalisation par $M(\vec{0}, \Delta)$, nous obtenons sur $I(\vec{q}, \Delta)$ l'écart type :

$$\delta I_2(\vec{q}, \Delta) = I(\vec{q}, \Delta) \times 7\Omega / \sqrt{32} \times \sqrt{2} = I(\vec{q}, \Delta) \times 1.8\Omega \quad (\text{AIII-108})$$

3 - L'*instabilité du temps* T_{1M} engendre sur l'aimantation mesurée des fluctuations relatives $\delta M / M = \Delta \delta T_{1M} / T_{1M}^2$. Pour 32 acquisitions, et en tenant compte de la renormalisation par $M(\vec{0}, \Delta)$, nous obtenons sur $I(\vec{q}, \Delta)$ l'écart type :

$$\delta I_3(\vec{q}, \Delta) = I(\vec{q}, \Delta) \frac{\Delta \delta T_{1M}}{4T_{1M}^2} = I(\vec{q}, \Delta) \frac{\Delta \delta T_1}{4T_1^2} \quad (\text{AIII-109})$$

4 - L'*instabilité du coefficient de diffusion*, -que nous regarderons ici de manière duale comme une instabilité du temps de diffusion Δ puisque c'est en général le produit $D_0 \Delta$ qui intervient dans le propagateur-, induit également directement sur l'intensité du signal une incertitude relative. Nous pouvons en faire une estimation 'au pire' dans l'hypothèse d'une diffusion non-confinée -c'est en effet dans ce cas que la dépendance temporelle du propagateur est la plus sévère-. Nous obtenons pour 32 acquisitions, en tenant compte du fait que D_0 n'a pas d'influence sur l'intensité du point à gradient nul :

$$\delta I_4(\vec{q}, \Delta) = -I(\vec{q}, \Delta) \ln[I(\vec{q}, \Delta)] \frac{\delta D_0}{4\sqrt{2}D_0} \quad (\text{AIII-110})$$

5 - L'*imperfection du cyclage de phase* introduit dans les mesures des résidus de signaux non-désirés. Les erreurs de compensation viennent de l'irreproductibilité de 7‰ de la chaîne de mesure (7‰/ $\sqrt{32}$ = 1.2‰ d'un signal non désiré peut donc subsister après un cyclage en 32 étapes), ainsi que des fluctuations intrinsèques de ces signaux, notamment avec la température.

D'une manière générale, les pulses de gradient de champ effectuent déjà hors cyclage une élimination notable des signaux parasites. Seuls les points de mesure à gradient nul sont ainsi réellement sensibles aux erreurs de cyclage. Pour $\vec{G} = 0$, les

problèmes viennent quasi-exclusivement des deux chemins de cohérence suivants, qui jouissent de bons rendements de transfert au fil des pulses RF :

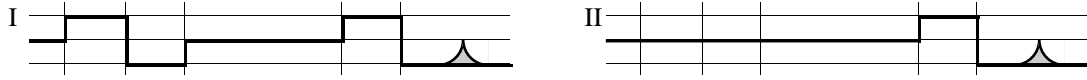


Figure AIII-49 : Chemins de cohérence sources de signaux résiduels dans les mesures à gradient nul.

Le chemin I crée un écho de même amplitude que $M(\vec{0}, \Delta)$. Il est de surcroît aussi sensible que $M(\vec{0}, \Delta)$ aux fluctuations de T_{1M} . L'erreur induite sur $I(\vec{q}, \Delta)$ est ainsi :

$$\delta I_5(\vec{q}, \Delta) = I(\vec{q}, \Delta) \sqrt{\left(\frac{\Delta \delta T_1}{4\sqrt{2}T_1^2} \right)^2 + (1.2\Omega)^2} \quad (\text{AIII-111})$$

Le signal du chemin II correspond à la relaxation longitudinale de l'aimantation pendant la période de diffusion. L'amplitude de l'écho formé s'écrit :

$$(1 - e^{-\frac{\Delta}{T_{1M}}}) M_0 \quad (\text{AIII-112})$$

où M_0 est l'aimantation au repos, et peut être reliée à $M(\vec{0}, \Delta)$ par :

$$M_0 \approx e^{\frac{\Delta}{T_{1M}}} M(\vec{0}, \Delta) \quad (\text{AIII-113})$$

L'amplitude de l'écho II apparaît donc elle aussi sensible aux instabilités de T_{1M} , et nous trouvons finalement pour l'erreur induite sur $I(\vec{q}, \Delta)$:

$$\delta I_6(\vec{q}, \Delta) = I(\vec{q}, \Delta) \sqrt{\left(\frac{\Delta \delta T_1}{4\sqrt{2}T_1^2} \right)^2 + \left(e^{\frac{\Delta}{T_{1M}}} - 1 \right)^2 (1.2\Omega)^2} \quad (\text{AIII-114})$$

Au terme de cette énumération, l'écart type sur l'erreur totale réalisée est :

$$\delta I_{total} = \sqrt{\sum_{i=1}^6 (\delta I_i)^2} \quad (\text{AIII-115})$$

La plupart des erreurs ci-dessus sont des erreurs relatives de l'ordre du %, peu gênantes pour l'expérience. Les deux erreurs réellement limitantes sont en fait l'erreur due au bruit de fond δI_1 qui est une erreur absolue et qui impose donc une limite basse sur le signal pouvant être mesuré, et l'erreur δI_6 d'élimination par cyclage du signal de relaxation longitudinale qui diverge brusquement quand Δ devient de l'ordre de T_{1M} . Notons en outre que les erreurs δI_5 et δI_6 sont particulières : elles ne concernent réellement que les points de mesure à gradient nul, et ne sont transmises aux intensités

$I(\vec{q}, \Delta)$ que lors de la renormalisation des $M(\vec{q}, \Delta)$ par $M(\vec{0}, \Delta)$. Le fait que δI_6 diverge empêche donc seulement de renormaliser proprement les données, mais pas d'observer la forme générale du propagateur.

3.5 Adaptation de la séquence aux temps longs

Lorsque l'on cherche à faire des mesures de propagateur pour des temps qui commencent à devenir grand devant les temps de relaxation du fluide, les incertitudes de mesures de type ' δI_6 ' -celles dues à la mauvaise élimination par cyclage du signal de relaxation longitudinale- deviennent critiques pour notre séquence d'APGSTE. Nous avons remédié à ce problème en utilisant la même astuce que celle utilisée dans l'expérience d'autocorrélation de signal : un pulse π et un spoiler supplémentaires ont été introduits en milieu de séquence de sorte à abaisser à l'acquisition le niveau de ce signal parasite d'un facteur 10 environ.

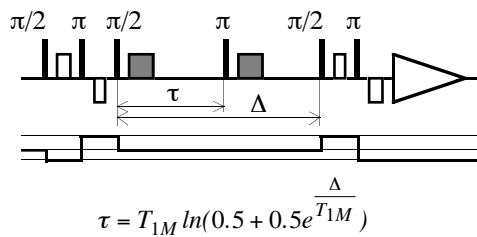


Figure AIII-50 : séquence d'APGSTE modifiée.

4. Asymptote algébrique du propagateur

Nous reprenons ici le paragraphe du chapitre III relatif à l'existence d'une asymptote algébrique dans des milieux de type 1D et 2D en donnant les démonstrations complètes. Des remarques complémentaires sont apportées sur le cas 0D.

4.1 Système de dimensionnalité 1

Nous imaginons un système du type suivant :

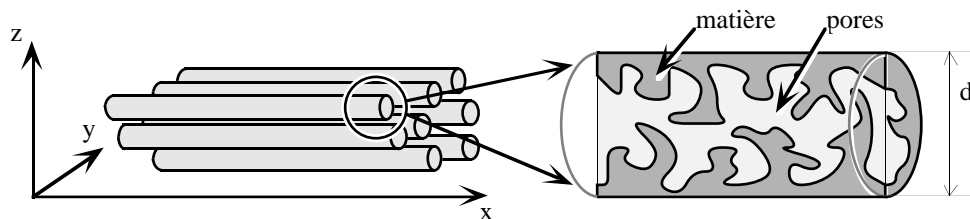


Figure AIII-51 : Réseau poreux désordonné de dimensionnalité 1.

Il est constitué d'un ensemble de canaux parallèles de longueur infinie présentant au niveau de leur géométrie interne un certain degré de désordre statistiquement uniforme selon l'axe des x . Nous supposons également tous les canaux statistiquement équivalents. En particulier, nous faisons l'hypothèse qu'ils possèdent tous selon la direction x la même tortuosité τ .

Considérons un canal particulier. Nous notons V_p^c son volume poreux intérieur, et $\chi_p^c(\vec{r})$ sa fonction caractéristique, à savoir :

$$\chi_p^c(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \vec{r} \in V_p^c \\ 0 & \text{si } \vec{r} \notin V_p^c \end{cases} \quad (\text{AIII-116})$$

Nous définissons pour ce canal une fonction d'autocorrélation à 2 points $g(\vec{r})$ selon :

$$g(\vec{r}) = \langle \chi_p^c(\vec{r}_1) \chi_p^c(\vec{r}_1 + \vec{r}) \rangle_{\vec{r}_1 \in V_p^c} = \langle \chi_p^c(\vec{r}_1 + \vec{r}) \rangle_{\vec{r}_1 \in V_p^c} \quad (\text{AIII-117})$$

Elle est notée $g(\vec{r})$ car elle n'est pas définie exactement de la même manière que les autres fonctions de corrélation utilisées jusqu'à maintenant. Elle dépend des trois variables d'espace x , y et z .

L'hypothèse d'équivalence statistique entre les canaux implique en premier lieu qu'ils admettent tous $g(\vec{r})$ comme fonction d'autocorrélation à deux points. L'hypothèse de désordre uniforme implique quant à elle que :

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} g(x, y, z) = f(y, z) \quad (\text{AIII-118})$$

avec f une fonction positive qui ne dépend que des variables d'espace orthogonales à l'axe x des canaux. Une propriété corollaire dont nous aurons également besoin est :

$$\langle g(x, y, z) \rangle_x = f(y, z) \quad (\text{AIII-119})$$

Nous remarquons en outre que $g(x, y, z)$, et donc $f(y, z)$ ont un support limité dans l'espace. Ils ne prennent typiquement des valeurs non-nulles que dans la zone :

$$\sqrt{y^2 + z^2} \leq d \quad (\text{AIII-120})$$

où d est le 'diamètre' de chaque canal.

Nous pouvons à présent, en suivant les idées de Mitra et al. (1992), proposer une expression approchée du propagateur de diffusion aux temps longs pour un fluide moléculaire isotrope qui saturerait l'espace intérieur des canaux :

$$G_A(x, y, z, t) = \frac{C(t)}{\sqrt{4\pi D_0 t / \tau}} e^{-\frac{\tau x^2}{4D_0 t}} g(x, y, z) \quad (\text{AIII-121})$$

La constante $C(t)$ assure la normalisation du propagateur. De même que dans le cas tridimensionnel, elle peut se calculer en faisant l'approximation suivante :

$$\begin{aligned} \int_{x,y,z} \frac{1}{\sqrt{4\pi D_0 t / \tau}} e^{-\frac{\tau x^2}{4D_0 t}} g(x,y,z) dx dy dz &\approx \int_x \frac{1}{\sqrt{4\pi D_0 t / \tau}} e^{-\frac{\tau x^2}{4D_0 t}} dx \int_{y,z} f(y,z) dy dz \\ &= \int_{y,z} f(y,z) dy dz \end{aligned} \quad (\text{AIII-122})$$

d'où nous déduisons :

$$C(t \rightarrow +\infty) = C = \left(\int_{y,z} f(y,z) dy dz \right)^{-1} \quad (\text{AIII-123})$$

Nous passons ensuite dans l'espace réciproque. Nous posons à cette fin :

$$\mathcal{f}(\vec{q}) = \int_{\vec{r}} g(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r \quad (\text{AIII-124})$$

La transformée de Fourier 3D de la gaussienne 1D est quant à elle :

$$\int_{\vec{r}=(x,y,z)} \frac{1}{\sqrt{4\pi D_0 t / \tau}} e^{-\frac{x^2 \tau}{4D_0 t}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r = 4\pi^2 \delta(q_y) \delta(q_z) e^{-\frac{q_x^2 D_0 t}{\tau}} \quad (\text{AIII-125})$$

En regroupant les deux, il vient donc :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_A(\vec{q}, t) &\equiv \int_{\vec{r}} G_A(\vec{r}, t) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r = \frac{C}{2\pi} \left[\delta(q_y) \delta(q_z) e^{-\frac{q_x^2 D_0 t}{\tau}} \right] \otimes \mathcal{f}(\vec{q}) \\ &= \frac{C}{2\pi} \int_{q_x^\mathcal{Q}} \mathcal{f}(q_x^\mathcal{Q}, q_y, q_z) e^{-\frac{(q_x^\mathcal{Q} - q_x)^2 D_0 t}{\tau}} dq_x^\mathcal{Q} \end{aligned} \quad (\text{AIII-126})$$

Explicitons plus avant la fonction $\mathcal{f}(\vec{q})$. Pour cela, posons :

$$g(x, y, z) = f(y, z) + S(x, y, z) \quad (\text{AIII-127})$$

et :

$$\mathcal{f}(q_y, q_z) = \int_{y,z} f(y,z) e^{-i(q_y \cdot y + q_z \cdot z)} dy dz \quad \mathcal{S}(\vec{q}) = \int_{\vec{r}} S(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r \quad (\text{AIII-128})$$

La transformée de Fourier $\mathcal{f}(\vec{q})$ devient :

$$\mathcal{f}(q_x, q_y, q_z) = 2\pi\delta(q_x)\mathcal{f}(q_y, q_z) + \mathcal{F}(q_x, q_y, q_z) \quad (\text{AIII-129})$$

d'où :

$$\mathcal{G}_A(\vec{q}, t) = Ce^{-\frac{q_x^2 D_0 t}{\tau}} \mathcal{f}(q_y, q_z) + \frac{C}{2\pi} \int_{q_x^\ominus} \mathcal{F}(q_x^\ominus, q_y, q_z) e^{-\frac{(q_x^\ominus - q_x)^2 D_0 t}{\tau}} dq_x^\ominus \quad (\text{AIII-130})$$

La fonction $S(x, y, z)$ a été construite de sorte à tendre vers 0 à l'infini dans toutes les directions d'espace. Sa transformée de Fourier $\mathcal{F}(\vec{q})$ est donc exempte de tout accident de type pic de Dirac. Nous pouvons supposer de plus qu'il s'agit d'une fonction à évolution 'douce'. Dans la limite des temps longs, du fait que la gaussienne sous l'intégrale de droite devient de plus en plus 'fine', il est donc légitime d'approximer :

$$\begin{aligned} \int_{q_x^\ominus} \mathcal{F}(q_x^\ominus, q_y, q_z) e^{-\frac{(q_x^\ominus - q_x)^2 D_0 t}{\tau}} dq_x^\ominus &\approx \mathcal{F}(q_x, q_y, q_z) \int_{q_x^\ominus} e^{-\frac{(q_x^\ominus - q_x)^2 D_0 t}{\tau}} dq_x^\ominus \\ &= \mathcal{F}(q_x, q_y, q_z) \sqrt{\frac{\pi\tau}{D_0 t}} \end{aligned} \quad (\text{AIII-131})$$

Nous effectuons la substitution dans l'expression du propagateur. Il vient :

$$\mathcal{G}_A(\vec{q}, t) = C\mathcal{f}(q_y, q_z) e^{-\frac{q_x^2 D_0 t}{\tau}} + \frac{C}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\tau}{D_0}} \mathcal{F}(\vec{q}) \times t^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{AIII-132})$$

Lorsque q_x est non-nul, seul le terme de droite reste significatif aux temps longs, d'où :

$$\mathcal{G}_A(\vec{q}, t) \approx \frac{C}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi\tau}{D_0}} \mathcal{F}(\vec{q}) \times t^{-\frac{1}{2}} \quad (\underline{q_x \text{ non nul}}). \quad (\text{AIII-133})$$

Tout comme dans le cas tridimensionnel, nous retrouvons pour le propagateur un comportement asymptotique algébrique. Ce régime trouve son origine dans le désordre du matériau (en effet, dans le cas de canaux purement cylindriques, $S(\vec{r})$ serait nul, et nous garderions un propagateur gaussien dans la direction x). Sa cinétique est ici en \sqrt{t} . Elle s'obtient au cours des calculs par intégration de la partie gaussienne du propagateur 1D dans l'espace réciproque. Elle apparaît donc encore directement reliée à la probabilité de retour à l'origine aux temps longs d'une sonde Brownienne diffusant dans le matériau.

4.2 Système de dimensionnalité 2

Nous pouvons nous imaginer un tel système de la manière suivante :

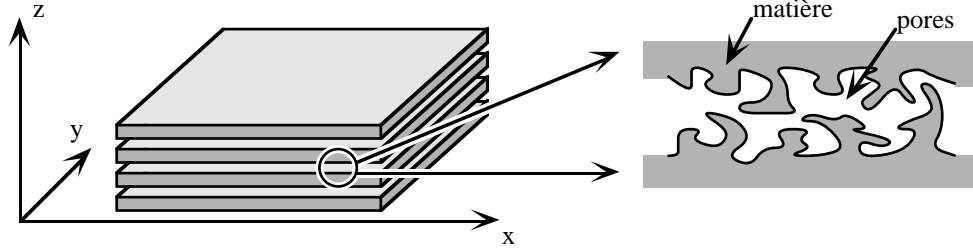


Figure AIII-52 : Système désordonné de dimensionnalité 2.

Il est constitué d'un ensemble de plans parallèles imperméables entre lesquels se développe une porosité plus ou moins complexe, totalement connectée dans les directions x et y , et déconnectée dans la direction z .

Nous supposons que le désordre dans les couches est homogène et statistiquement équivalent d'une couche à l'autre. Nous ne supposons pas l'isotropie des couches dans le plan $x y$. En revanche, nous orientons les axes x et y de sorte à ce qu'ils repèrent les axes principaux du tenseur de tortuosité du matériau. Nous notons les tortuosités associées τ_x et τ_y respectivement.

$\chi_p^c(\vec{r})$ désignant la fonction caractéristique du volume poral V_p^c dans une couche particulière, nous définissons la fonction de corrélation à deux points :

$$g(\vec{r}) = \left\langle \chi_p^c(\vec{r}_1) \chi_p^c(\vec{r}_1 + \vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}_1 \in V_p^c} \quad (\text{AIII-134})$$

L'équivalence statistique de chaque couche fait qu'elles admettent toutes $g(\vec{r})$ comme fonction de corrélation. Le désordre et l'homogénéité de chaque couche entraîne également que :

$$g(x, y, z) \xrightarrow{|x|, |y| \rightarrow +\infty} f(z) \quad (\text{AIII-135})$$

avec $f(z)$ une fonction positive qui ne dépend que de la direction d'espace orthogonale aux couches.

Dans la limite des temps longs, le propagateur dans un tel système peut être approximé par :

$$G_A(x, y, z, t) = \frac{C \sqrt{\tau_x \tau_y}}{4\pi D_0 t} e^{-\frac{x^2 \tau_x + y^2 \tau_y}{4D_0 t}} g(x, y, z) \quad (\text{AIII-136})$$

avec une constante C de normalisation qui s'explique selon :

$$C = \left(\int_z f(z) dz \right)^{-1} \quad (\text{AIII-137})$$

En introduisant la fonction $S(x, y, z) = g(x, y, z) - f(z)$, et en définissant les transformées de Fourier :

$$\mathcal{F}(\vec{q}) = \int_{\vec{r}} S(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3r \quad \mathcal{f}(q_z) = \int_z f(z) e^{-iq_z \cdot z} dz \quad (\text{AIII-138})$$

un jeu de manipulations mathématiques similaire au cas unidimensionnel conduit dans l'espace réciproque à :

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_A(\vec{q}, t) = & C \mathcal{f}(q_z) e^{-\left(\frac{q_x^2}{\tau_x} + \frac{q_y^2}{\tau_y} \right) D_0 t} \\ & + \frac{C}{(2\pi)^2} \int_{q_x^{\circledast}, q_y^{\circledast}} \mathcal{F}(q_x^{\circledast}, q_y^{\circledast}, q_z) \exp \left\{ - \left(\frac{(q_x^{\circledast} - q_x)^2}{\tau_x} + \frac{(q_y^{\circledast} - q_y)^2}{\tau_y} \right) D_0 t \right\} dq_x^{\circledast} dq_y^{\circledast} \end{aligned} \quad (\text{AIII-139})$$

Là encore, $\mathcal{F}(\vec{q})$ peut être considérée comme la partie 'régulière' de la transformée de Fourier 3D de $g(\vec{r})$. Dans la limite des temps longs -et donc, des gaussienne 'fines'- le terme intégral ci-dessus peut ainsi être simplifié en assimilant la gaussienne à un pic de Dirac. Il vient finalement :

$$\mathcal{G}_A(\vec{q}, t) = C \mathcal{f}(q_z) e^{-\left(\frac{q_x^2}{\tau_x} + \frac{q_y^2}{\tau_y} \right) D_0 t} + \frac{C}{(2\pi)^2} \frac{\pi \sqrt{\tau_x \tau_y}}{D_0} \mathcal{F}(\vec{q}) \times t^{-1} \quad (\text{AIII-140})$$

Lorsque q_x ou q_y n'est pas nul, c'est à dire lorsque \vec{q} n'est pas perpendiculaire au système de couches, le propagateur prend donc aux temps longs le comportement algébrique :

$$\mathcal{G}_A(\vec{q}, t) \approx \frac{C}{(2\pi)^2} \frac{\pi \sqrt{\tau_x \tau_y}}{D_0} \mathcal{F}(\vec{q}) \times t^{-1} \quad (q_x \text{ ou } q_y \text{ non nul}) \quad (\text{AIII-141})$$

4.3 Système de dimensionnalité 0

L'étude ci-dessus peut enfin être complétée en définissant des systèmes de dimensionnalité nulle. Ces matériaux peuvent être définis comme ayant une porosité totalement déconnectée selon au moins une direction d'espace (i.e. leur tortuosité est infinie dans cette direction). Il peut s'agir de matériaux dont la porosité est réellement totalement déconnectée (au sens topologique du terme), mais également de matériaux de dimensionnalité 1 (ou 2) dans lesquels on considère la diffusion perpendiculairement aux canaux (ou aux couches).

Pour les systèmes totalement déconnectés, il est connu de longue date (Tanner, 1978) que le propagateur devient constant aux temps longs. Cory et Garroway (1990) ont en outre compris que le propagateur de diffusion dans une cavité fermée de volume interne V_p^c et de fonction caractéristique $\chi_p^c(\vec{r})$ devient :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t \rightarrow +\infty) = \frac{\mathcal{f}(\vec{q})}{\mathcal{f}(\vec{0})} \quad (\text{AIII-142})$$

avec, de manière similaire aux cas 1D et 2D :

$$g(\vec{r}) = \left\langle \chi_p^c(\vec{r}_1 + \vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}_1 \in V_p^c} \quad \text{et} \quad \mathcal{f}(\vec{q}) = \int_{\vec{r}} g(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (\text{AIII-143})$$

En ce qui concerne les systèmes de dimensionnalité 1 et 2, si nous reprenons nos calculs pour des vecteurs d'onde perpendiculaires aux directions de connexion macroscopique de la porosité, nous trouvons :

$$\mathcal{G}(\vec{q} = q_y \vec{e}_y + q_z \vec{e}_z, t \rightarrow +\infty) = \frac{\mathcal{f}(q_y, q_z)}{\mathcal{f}(0, 0)} \quad (1\text{D}) \quad (\text{AIII-144})$$

$$\mathcal{G}(\vec{q} = q_z \vec{e}_z, t \rightarrow +\infty) = \frac{\mathcal{f}(q_z)}{\mathcal{f}(0)} \quad (2\text{D}) \quad (\text{AIII-145})$$

Dans tous les cas, le propagateur à \vec{q} fixé devient donc constant aux temps longs. A la différence des comportements algébriques 1D, 2D et 3D, l'apparition de cette asymptote constante n'est cependant pas tributaire de l'existence d'un certain degré de désordre dans le matériau.

5. Calcul de $G(q,t)$ et de $D(q)$ en milieu périodique

Cette partie est dédiée à la description des méthodes numériques mises en oeuvre dans les chapitres III et IV pour tous les calculs en milieu périodique relatifs à des choses autres que les figures de dispersion, à savoir :

- le propagateur de diffusion aux temps courts à vecteur \vec{q} fixé dans le réseau cubique simple de sphères en fin de chapitre III.
- les 'courbes' $D(\vec{q})$ calculées dans les chapitres III et IV pour les systèmes périodiques suivant : réseaux de sphères pleines et creuses, réseau de boîtes fermées et réseau 2D de carrés pleins.

5.1 Calcul de $G(q,t)$ en milieu périodique

5.1.1 De l'utilité limitée des figures de dispersion

La plupart des systèmes périodiques que nous étudions voient leurs figures de dispersion calculées au cours de cette thèse. Nous pourrions donc naturellement chercher à mettre ces dernières à profit pour calculer l'évolution temporelle du propagateur $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ à \vec{q} fixé en appliquant directement la formule :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n(\vec{q}) e^{-\frac{t}{T_n(\vec{q})}} \quad (\text{AIII-146})$$

Nous rappelons que les fonctions $T_n(\vec{q})$ définissent les différentes bandes de la figure de dispersion, et les fonctions $a_n(\vec{q})$, leurs intensités (cf. chapitre II).

Néanmoins, cette approche présente en fait peu d'intérêt. Il a tout d'abord été expliqué que les figures de dispersion ne pouvaient être obtenues numériquement de manière complète que dans une gamme limitée de vecteurs d'onde, typiquement pour les réseaux de sphère :

$$-\frac{10}{d} \leq q \leq \frac{10}{d} \quad (\text{AIII-147})$$

où d est le diamètre des sphères. Si nous posons $q_0 = 2\pi/d$, cela signifie que le calcul 'direct' du propagateur à partir de $a_n(\vec{q})$ et $T_n(\vec{q})$ n'est envisageable que pour $q_0/q \geq 0.6$. En remplaçant ce chiffre sur la courbe des coefficients $D(\vec{q})$ obtenus par RMN au chapitre III, nous voyons que c'est ainsi la moitié de la zone de transition micro-macro qui nous échappe.

De plus, même pour les vecteurs d'onde compris entre $-10/d$ et $10/d$, la 'complétude' des figures de dispersion est à relativiser. Dans nos figures, seules les 40 premières bandes sont calculées. Or nous avons montré que des modes propres encore plus hauts en valeur propre pouvaient contribuer de manière significative au comportement de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ aux temps courts.

Dans l'état actuel de notre savoir faire numérique, les figures de dispersion sont donc encore trop 'tronquées' pour constituer un réel outil pratique de calcul du propagateur à tous \vec{q} et à tous temps -en particulier, aux temps courts-.

5.1.2 Calcul par simulation directe d'une expérience de RMN

Nous avons trouvé une alternative à l'approche 'figure de dispersion' en considérant la manière dont se déroule physiquement une mesure de propagateur en RMN. Dans son esprit, cette technique crée un marquage magnétique en onde plane du fluide étudié, puis mesure comment cette onde 'relaxe' au cours du temps du seul fait de l'autodiffusion des molécules. La simulation numérique directe de cette expérience permet de calculer le propagateur sans passer par les figures de dispersion, tout en conservant l'essentiel des outils numériques développés dans les 'compléments au chapitre II'.

Au plan pratique, le calcul s'effectue toujours dans la boîte de calcul $[0, a] \times [0, b] \times [0, c]$ du chapitre II, supposée contenir la maille élémentaire du système. Pour simplifier ce qui suit, adoptons une description continue et exacte du milieu poreux -c'est à dire, où le matériau est composé uniquement de pores et de matière imperméable, et n'est pas encore discrétisé-.

Un vecteur \vec{q} étant choisi (pas nécessairement dans la première zone de Brillouin), le champ de concentration dans la boîte est initialisé selon :

$$C(\vec{r}, t) = e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad \vec{r} \in V_p^{maille} \quad (\text{AIII-148})$$

où V_p^{maille} est le volume de la boîte occupé par les pores. Cette onde plane de vecteur d'onde \vec{q} est regardée comme une onde de Bloch relative à un vecteur \vec{q}_0 de la première ZDB tel que :

$$\vec{q} = \vec{q}_0 + \vec{Q} \quad (\text{AIII-149})$$

avec \vec{Q} un vecteur du réseau réciproque. Nous imposons alors sur les bords de boîte les conditions périodiques relatives aux ondes de Bloch de vecteur \vec{q}_0 :

$$\begin{cases} C(a, y, z) = e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{a}} C(0, y, z) \\ C(x, b, z) = e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{b}} C(x, 0, z) \\ C(x, y, c) = e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{c}} C(x, y, 0) \end{cases} \quad (\text{AIII-150})$$

Il est aisé de vérifier que ces conditions sont compatibles avec l'état initial des concentrations. Nous faisons ensuite diffuser progressivement le profil selon la loi de Fick 'classique' :

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \Delta C & \text{dans les pores} \\ \vec{n} \cdot \vec{\nabla} C = 0 & \text{à l'interface} \end{cases} \quad (\text{AIII-151})$$

Cette manière de procéder permet ainsi de simuler dans la boîte de calcul la diffusion de l'onde plane initiale comme si cette diffusion avait lieu dans l'infinité du matériau périodique.

A tout instant, le propagateur de diffusion pour le vecteur \vec{q} s'obtient alors selon :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = \frac{1}{V_p^{maille}} \int_{\vec{r} \in V_p^{maille}} C(\vec{r}, t) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{AIII-152})$$

5.1.3 Avantages et limites du calcul par diffusion d'ondes planes

Par rapport à l'approche 'figure de dispersion', cette méthode présente l'avantage certain d'éviter le calcul fastidieux des modes propres de diffusion. Les calculs s'en trouvent généralement accélérés, et surtout, ne sont plus tributaires des difficultés liées au calcul même des modes propres. En particulier, la limitation $q_0 / q \geq 0.6$ rencontrée plus haut perd toute raison d'être.

La principale contrainte technique qui subsiste concerne l'adéquation du vecteur d'onde au raffinement du maillage. Il faut en effet garder un pas Δx de discrétisation spatiale suffisamment petit pour simuler la diffusion de l'onde plane de vecteur \vec{q} dans de bonnes conditions. L'étude faite dans les 'compléments au chapitre II' de la dispersion numérique de notre code de calcul 3D indique qu'à maillage fixé, cette limitation s'écrit $q \leq 1.5 / \Delta x$, soit :

$$q_0 / q \geq \frac{2\pi\Delta x}{1.5d} \quad (\text{AIII-153})$$

Pour un réseau cubique simple de sphère discrétisé à raison de 32 petits cubes par maille élémentaire, nous obtenons $q_0 / q \geq 0.13$. Ceci constitue un gain d'un demi ordre de grandeur par rapport aux possibilités de l'approche 'figure de dispersion'.

Nous voyons également qu'il devient théoriquement possible de jouer sur le raffinement du maillage pour étendre la zone d'exploration en vecteurs \vec{q} vers les échelles microscopiques.

En fonction du vecteur \vec{q} auquel on souhaite travailler, le choix du pas de discrétisation résulte ainsi d'un compromis :

- Δx doit être suffisamment petit pour assurer la qualité des calculs. En outre, Δx doit toujours posséder le 'raffinement' nécessaire pour assurer la bonne restitution de la géométrie réelle du matériau dans sa version discrétisée.

- Δx doit être suffisamment grand pour ne pas générer de temps de calculs trop importants. Nous rappelons qu'à géométrie de matériau fixée, la taille du maillage évolue en $1 / \Delta x^3$ et le pas de temps en Δx^2 , de sorte que le temps de calcul nécessaire pour que le propagateur $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ atteigne une valeur fixée à l'avance varie comme $1 / \Delta x^5$.

La rapidité des calculs s'est ici montrée suffisante pour autoriser pour les 'petites' longueurs d'onde l'utilisation de maillages jusqu'à des tailles de $128 \times 128 \times 128$, tout en gardant des temps d'exécution de code raisonnables. Des maillages plus importants de $256 \times 256 \times 256$ ou plus auraient manipulé quant à eux un volume de données bien supérieur à la mémoire de nos machines, et étaient donc matériellement impossibles à traiter -sauf à changer radicalement de méthodes de programmation et à nous tourner vers une technologie 'out of core'.

5.2 Calcul du coefficient $D(\mathbf{q})$

5.2.1 Principe

Le coefficient de diffusion $D(\vec{q})$ est calculé conformément à la manière dont il a été défini au chapitre II, c'est à dire, par ajustement monoexponentiel du propagateur de diffusion à vecteur d'onde fixé. \vec{q} étant choisi, le calcul de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ est mené selon la méthode décrite plus haut, depuis $t = 0$ jusqu'à ce que $\mathcal{G}(\vec{q}, t) = 0.1$. Au cours du calcul, quelques valeurs de $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ sont régulièrement enregistrées, valeurs sur lesquelles est ensuite pratiqué l'ajustement.

5.2.2 Aspects numériques de la renormalisation de $D(\mathbf{q})$

Une ultime difficulté, indépendante de la stratégie utilisée pour calculer le propagateur, doit être soulevée : dans nos études, $D(\vec{q})$ doit toujours à terme être comparé au coefficient de diffusion du fluide non-confiné. Or, au plan numérique, ce dernier coefficient est mal connu. Il a en effet été vu à l'occasion de l'étude théorique de la dispersion numérique du code de calcul 3D que le coefficient de diffusion $D_{num}(\vec{q})$ associé à la diffusion 'numérique' non-confinée d'une onde plane de vecteur \vec{q} n'est ni constant, ni isotrope. Il dépend -certes dans des proportions modérées- non seulement de la norme mais aussi de la direction du vecteur d'onde.

Il nous a paru légitime de comparer chaque coefficient $D(\vec{q})$ 'numérique' aux coefficients de diffusion 'numériques non-confinés' obtenus pour des vecteurs d'onde de diverses orientation, mais toujours de même norme que \vec{q} . Nous utilisons ainsi dans le manuscrit toujours 3 coefficients de diffusion de référence, notés $D_{num}^{[100]}(q)$, $D_{num}^{[110]}(q)$ et $D_{num}^{[111]}(q)$, qui correspondent respectivement à la diffusion non-confinée dans les directions [100], [110] et [111] du maillage.

5.2.3 Description 'numérique' des courbes $D(q)$ de la thèse

Les coefficients $D(\vec{q})$ ont été calculés dans les directions [100], [110] et [111] des 3 réseaux périodiques compacts de sphères, dans la direction [111] du réseau de boîtes fermées, dans les directions [10] et [11] du réseau 2D de carrés, et dans la direction [100] du réseau de sphères creuses pour les trois valeurs de porosité de coque ϕ_c .

Quelques commentaires d'ordre numérique doivent être apportés sur la manière dont se présentent les résultats. Prenons l'exemple ci-après des coefficients calculés dans la direction [100] pour le réseau cubique simple.

La courbe totale obtenue est le fruit d'un raccordement des calculs entre deux maillages. Dans cet exemple, l'utilisation des deux maillages permet de couvrir plus de 3 décades en échelle de longueur, et de travailler jusqu'à $q_0 / q = 0.06$, soit un ordre de grandeur plus bas que ce que nous aurait autorisé une approche 'modes propres'.

Du fait qu'il est difficile de reproduire à l'identique la géométrie du matériau lorsque le pas de maillage est changé, il arrive parfois que la jonction entre les diverses portions de courbes ne soit pas parfaite.

réseau	taille du maillage	gamme de longueurs d'onde explorées
cubique simple de sphères	16x16x16	$0.6d - 100d$
	128x128x128	$0.06d - 0.6d$
cubique centré de sphères	32x32x32	$0.6d - 20d$
	128x128x128	$0.06d - 0.6d$
cubique faces centrées de sphères	32x32x32	$0.6d - 20d$
	128x128x128	$0.06d - 0.6d$
boîtes fermées	128x128x128	$0.06a - a$
sphères creuses (quelque soit ϕ_c)	16x16x16	$0.6a - 100a$
	128x128x128	$0.06a - 0.6a$
réseau 2D de carrés	16x16	$10a - 100a$
	32x32	$0.6a - 10a$
	128x128	$0.06a - 0.6a$

Tableau AIII-13 : Récapitulatif des conditions de calcul des coefficients $D(q)$ dans les divers systèmes étudiés pendant la thèse. d désigne le diamètre des sphères. a désigne la période de réseau.

Dans le graphe, chaque portion de courbe est en fait la superposition de 3 courbes, qui correspondent chacune aux trois choix possibles de coefficient de renormalisation. En limite gauche de chaque portion de courbe, les rapports $D(\vec{q}) / D_{num}(q)$ pour les trois références $D_{num}^{[100]}(q)$, $D_{num}^{[110]}(q)$ et $D_{num}^{[111]}(q)$ divergent légèrement les uns par rapport aux autres. Cet effet purement numérique traduit le fait que nous commençons à

travailler à des longueurs d'onde proches du pas de maillage Δx , et que l'anisotropie numérique de diffusion devient visible. Cet effet est avant tout signe que nous nous trouvons vis à vis du vecteur d'onde \vec{q} à la limite des possibilités du maillage, et qu'il est temps de passer le relais à un maillage plus fin. Ces effets de divergence se retrouvent à des degrés divers -mais peu gênants- dans toutes les courbes $D(\vec{q})$ de la thèse.

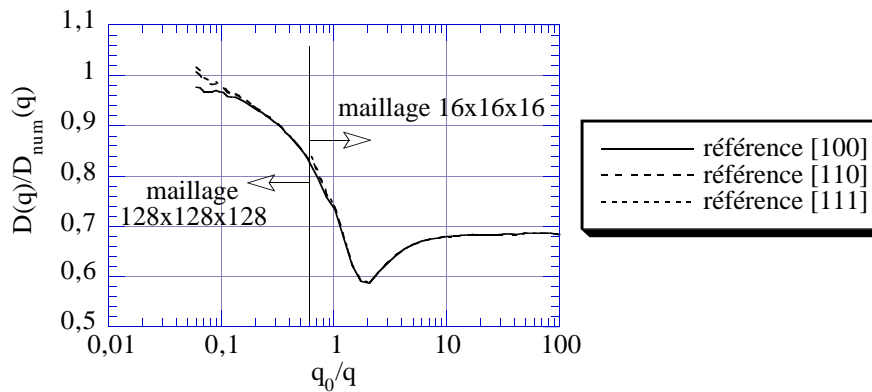


Figure AIII-53 : Coefficients $D(q)$ calculés numériquement dans un réseau cubique simple de sphères dans la direction [100]. Les directions [100], [110] et [111] indiquées ci-dessus se réfèrent uniquement aux différents coefficients numériques ayant servi de référence. $q_0=2\pi/d$ désigne le vecteur d'onde correspondant au diamètre d des sphères.

ANNEXE IV

Compléments du chapitre IV

- *Compléments à l'étude des réseaux de sphères creuses*
 - *Effet de creux dans les modèles multi-porosité
(démonstrations mathématiques)*

1. Réseau de sphères creuses : études complémentaires

Ces études viennent compléter le travail présenté au chapitre IV sur les réseaux de sphères creuses. Le but est ici d'examiner de manière quantitative la courbe $D(\vec{q})$ dans sa partie 'transition-macroscopique', d'une part en la confrontant aux figures de dispersion qu'elle est sensée représenter, et d'autre part en recherchant des corrélations entre cette portion de courbe et les propriétés de transport macroscopiques exhibées par le système.

1.1 Courbe $D(q)$ et figures de dispersion

1.1.1 Vitesse moyenne de diffusion

En premier lieu, il nous paraît utile de voir à quoi correspond dans les figures de dispersion le 'creux' de $D(\vec{q})$. Les figures qui suivent ont été établies avec les méthodes numériques du chapitre II et de l'Annexe associée.

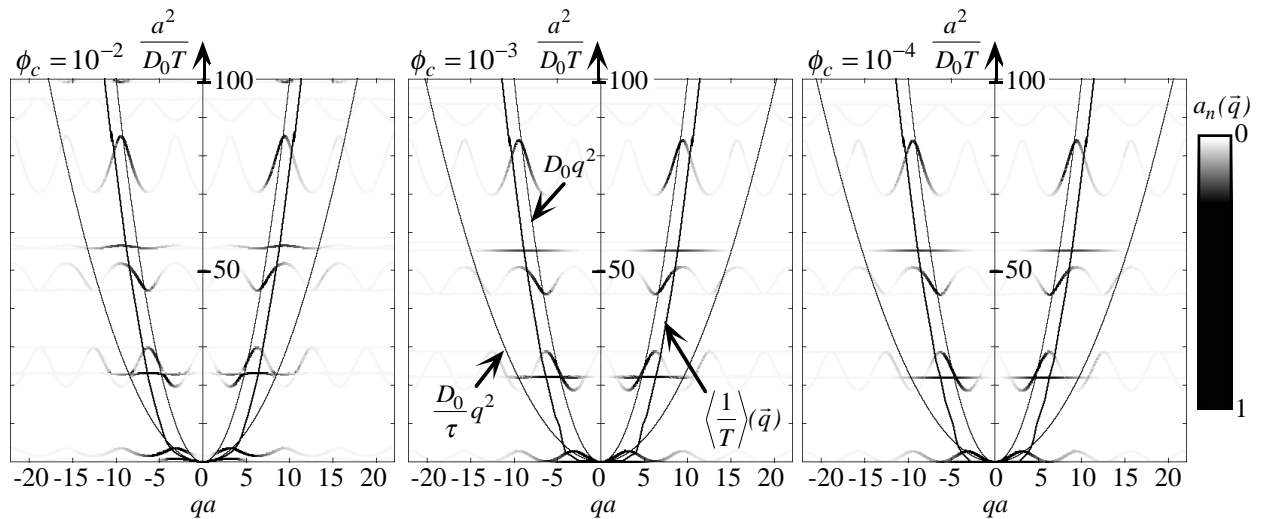


Figure AIV-1 : Figures de dispersion des systèmes de sphères creuses dans la direction $[100]$. La porosité des coques est indiquée en haut de chaque figure. La longueur a se réfère à la périodicité du réseau. Dans chaque figure apparaissent les 2 paraboles de Fick et, légèrement plus grasse, la transcription de la courbe $D(q)$. 20 modes propres ont été calculés par vecteur d'onde.

Dans les 3 figures, nous avons laissé en grisé la structure de bandes sous-jacente. A première vue, les structures de bandes et leurs pondérations sont pratiquement identiques d'une porosité de coque à une autre.

Nous trouvons des bandes 'plates', similaires à celles obtenues dans le réseau de boîtes fermées, et des bandes 'oscillantes' qui rappellent au contraire les structures de bandes des empilements de billes pleines. Même si nous ne l'avons pas vérifié, il paraît raisonnable de dire ici que tout se passe comme si les porosités intra et inter-grains étaient déconnectées, et que les diagrammes ci-dessus étaient de simples superpositions des figures de dispersion de chacune des deux porosités prises séparément : les bandes plates correspondraient à des modes propres dont tout le poids est contenu à l'intérieur des sphères, et les bandes oscillantes, à des modes propres dont tout le poids se situerait

entre celles-ci. Du fait que les porosités inter et intra-sphères sont les mêmes dans les 3 systèmes, ceci expliquerait pourquoi les 3 figures de dispersion présentent très peu de différences.

Cette déconnexion apparente des deux porosités mérite cependant d'être commentée. Dans les faits, elles sont en effet reliées via la porosité des coques. Néanmoins, ces coques ont été choisies de sorte à rendre très lente la cinétique d'échange entre l'intérieur et l'extérieur des sphères. Nous pensons donc que la déconnexion traduite par les figures de dispersion n'est pas géométrique, mais 'cinétique'. Les modes propres de forte valeur propre 'relaxent' trop vite pour pouvoir solliciter la diffusion à travers les coques : tout ce passe ainsi pour eux comme si les sphères étaient imperméables. L'effet de déconnexion serait donc spécifique de la partie 'haute' des figures de dispersion. Un corollaire de ce raisonnement est en revanche que cet effet doit disparaître dans la partie basse, et d'autant plus basse que la cinétique d'échange entre les porosités inter et intra-grains est faible. Nous le vérifions maintenant en observant le pied des figures de dispersion.

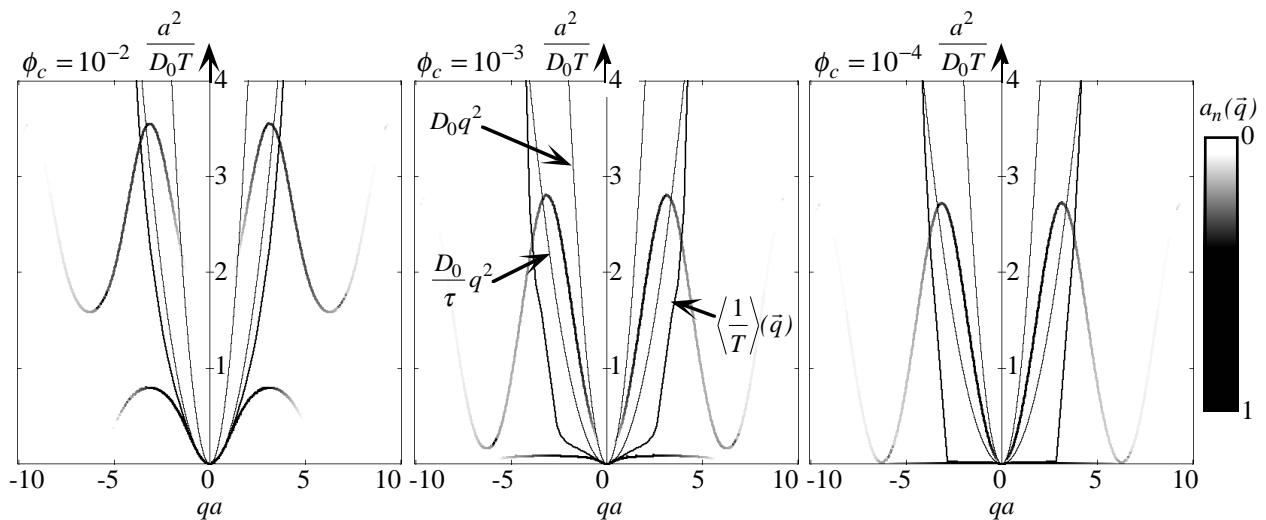


Figure AIV-2 : Zoom sur la partie basse des figures de dispersion des systèmes de sphères creuses dans la direction [100]. Seules les deux bandes les plus basses apparaissent (sur la figure de droite, la bande fondamentale se confond avec l'axe horizontal). La porosité des coques est indiquée en haut de chaque figure. La longueur a se réfère à la périodicité du réseau. Dans chaque figure apparaissent les 2 paraboles de Fick et, légèrement plus grosse, la transcription de la courbe $D(q)$.

Ces figures viennent conforter l'idée d'un 'cloisonnement cinétique' des deux porosités. C'est en effet le système possédant les coques les plus poreuses (à gauche) qui se différencie le premier des deux autres. Les deux systèmes de droite, pour lesquels les cinétiques d'échange entre les porosités inter et intra-grains sont plus lentes, gardent en revanche des figures de dispersion quasi-identiques en ce qui concerne la deuxième bande, et ne se différencient que plus bas, au niveau de la bande fondamentale.

Nous effectuons à présent un dernier zoom pour observer dans de meilleures conditions les bandes fondamentales de chacun des systèmes.

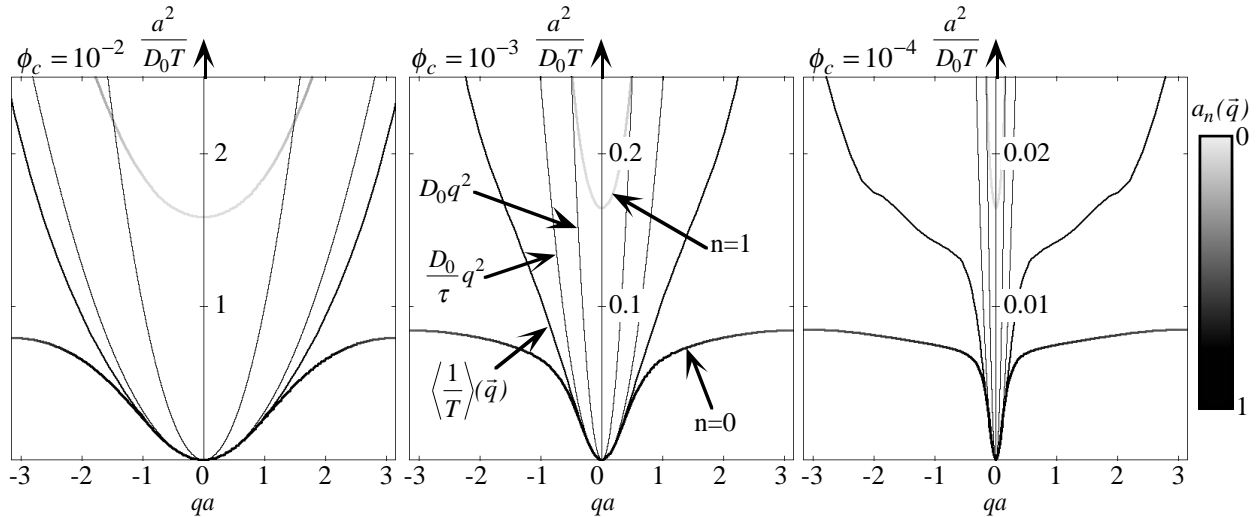


Figure AIV-3 : Zoom sur la partie basse des figures de dispersion des systèmes de sphères creuses dans la direction [100]. La bande fondamentale et la bande immédiatement supérieures sont respectivement numérotées $n=0$ et $n=1$. Noter la différence d'échelle verticale entre les 3 figures.

Il est frappant de voir comment la hauteur de la bande fondamentale et l'ordonnée du bas de la bande immédiatement supérieure évoluent de manière proportionnelle à ϕ_c -nous soulignons que ci-dessus, l'échelle verticale évolue d'un facteur 10 d'une figure à sa voisine-. Alors que Bergman et Dunn (1994, 1995, Dunn et Bergman, 1995) et nous mêmes avons remarqué dans les systèmes de sphères pleines que la bande située immédiatement au dessus de la bande fondamentale prenait toujours en ordonnée des valeurs $a^2/(D_0T)$ au moins de l'ordre de 1, nous voyons ici que ce résultat n'a rien de général, et que les sphères creuses de porosité de coque $\phi_c=0.0001$ fournissent un exemple où cette bande se situe par endroits 2 ordres de grandeur en dessous.

Nous constatons une nouvelle fois que la bande fondamentale quitte la parabole macroscopique de Fick par en dessous. Un point marquant à ce niveau est que lorsque ϕ_c diminue, la zone de contact entre les deux courbes se restreint de plus en plus, en même temps que leur séparation se fait de plus en plus brutale.

1.1.2 Accord figure de dispersion - parabole macroscopique

Nous avons relevé sur les données chiffrées, pour chaque valeur de ϕ_c :

- les longueurs d'onde $\lambda_a^{0.8}$ et $\lambda_a^{0.9}$ au delà desquelles l'amplitude $a_0(q = 2\pi/\lambda)$ est respectivement supérieure aux seuils 0.8 et 0.9.

- les longueurs d'onde $\lambda_{1/T}^{0.8}$ et $\lambda_{1/T}^{0.9}$ au delà desquelles la bande fondamentale est proche de la parabole macroscopique de Fick à mieux que 20% et 10% relatifs respectivement.

- les longueurs d'onde $\lambda_{D(q)}^{0.8}$ et $\lambda_{D(q)}^{0.9}$ au delà desquelles la courbe $D(\vec{q})$ est proche à mieux que respectivement 20% et 10% relatifs de sa valeur asymptotique macroscopique.

Les longueurs d'onde $\lambda_a^{0.8}$, $\lambda_a^{0.9}$, $\lambda_{1/T}^{0.8}$ et $\lambda_{1/T}^{0.9}$ permettent ainsi de chiffrer -traduite en longueurs d'onde- l'étendue de la zone de 'petits' q dans laquelle la figure de dispersion des sphères creuses se laisse approximer par la seule parabole de Fick macroscopique.

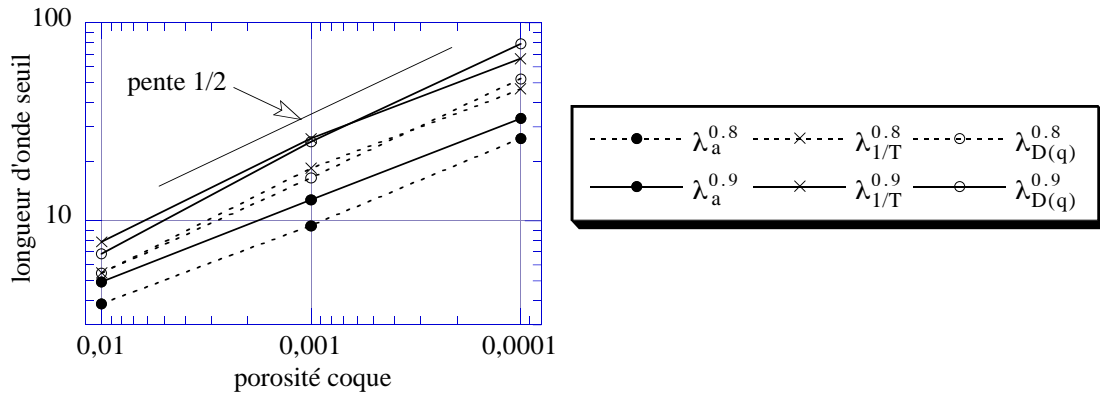


Figure AIV-4 : Zone d'accord entre la parabole macroscopique de Fick et les figures de dispersion pour les systèmes de sphères creuses. Évolution des longueurs d'onde seuil en fonction de la porosité ϕ_c des coques.

Nous remarquons en premier lieu ci-dessus que les longueurs d'onde λ_a sont toutes inférieures d'environ un facteur 2 aux longueurs d'onde $\lambda_{1/T}$. Cela signifie que les zones où la bande fondamentale 'décroche' de la parabole macroscopique de Fick sont encore des zones où cette bande possède un poids important dans la figure de dispersion. Le fait que les longueurs d'onde $\lambda_{D(q)}$ soient extrêmement proches des longueurs d'onde $\lambda_{1/T}$ va dans le même sens, puisque cela indique que la courbe $\langle \frac{1}{T} \rangle(\vec{q})$ reste 'collée' à la bande fondamentale au moment du décrochage.

Il devient ainsi clair que la courbe $D(\vec{q})$ reflète le comportement de la bande fondamentale sur un domaine au moins légèrement plus étendu que la zone où cette bande est en contact avec la parabole macroscopique. Il y a donc correspondance directe entre λ_3 et la longueur d'onde pour laquelle la bande fondamentale quitte la parabole.

Le comportement des longueurs d'onde λ_a et $\lambda_{1/T}$ nous permet en outre de vérifier ici la dépendance en $\phi_c^{-1/2}$ de λ_3 . Cette dépendance prend donc elle aussi ses racines dans le comportement de la bande fondamentale.

1.2 Courbe D(q) et propriétés de transport

1.2.1 Longueur d'onde λ_3 et loi de Fick homogène

A l'aide de notre code d'éléments finis, nous avons simulé dans nos systèmes des expériences d'invasion de traceur dans les conditions suivantes :

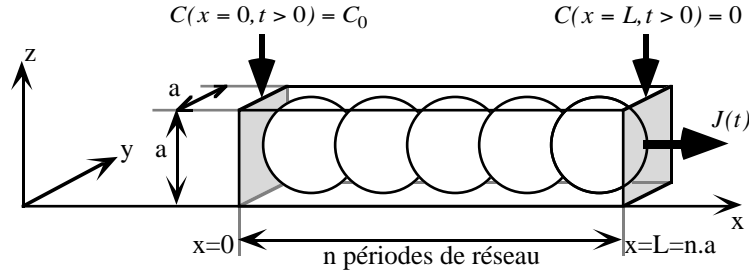


Figure AIV-5 : Mise en oeuvre des réseaux de sphères creuses dans l'expérience d'invasion de traceur

Cette expérience consiste (cf. Annexe II), en partant à l'origine des temps de conditions initiales où la concentration de traceur est nulle en tout point du réseau poreux, à imposer une concentration C_0 sur le bord gauche de la boîte de calcul et une concentration nulle sur le bord opposé, puis de suivre au cours du temps le flux moyen $J(t)$ de traceur par unité de surface à travers le bord droit.

Les calculs ont été menés sur un système discrétisé à raison de 16 mailles par période de réseau, avec des conditions aux limites périodiques sur les bords de boîte parallèles à la direction x .

Nous avons, pour chaque valeur de ϕ_c , fait varier systématiquement le nombre n de billes mises en oeuvre dans la direction x . Nous comparons ci-dessous les résultats numériques au flux qui aurait été mesuré avec un matériau homogène possédant les propriétés macroscopiques de nos empilements, à savoir, un matériau pour lequel la concentration $C(x, y, z, t)$ à l'intérieur des pores vérifierait :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_0}{\tau} \Delta C \quad (\text{AIV-1})$$

où τ est la tortuosité du réseau de sphères creuses, et où (x, y, z) sont des coordonnées 'macroscopiques'. Pour un tel matériau, le flux $J(t)$ vaut :

$$J_{Fick}(t) = J_{Fick}^{\infty} f\left(\frac{tD_0}{\tau L^2}\right) \quad (\text{AIV-2})$$

avec :

$$J_{Fick}^{\infty} = \frac{\phi D_0 C_0}{\tau L} \quad \text{et} \quad f(u) = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi u}} e^{-\frac{(2k+1)^2}{4u}} \quad (\text{AIV-3})$$

ϕ représente ici la porosité moyenne du réseau de sphères creuses considéré. Nous qualifions ce matériau de 'matériau Fickien de référence'.

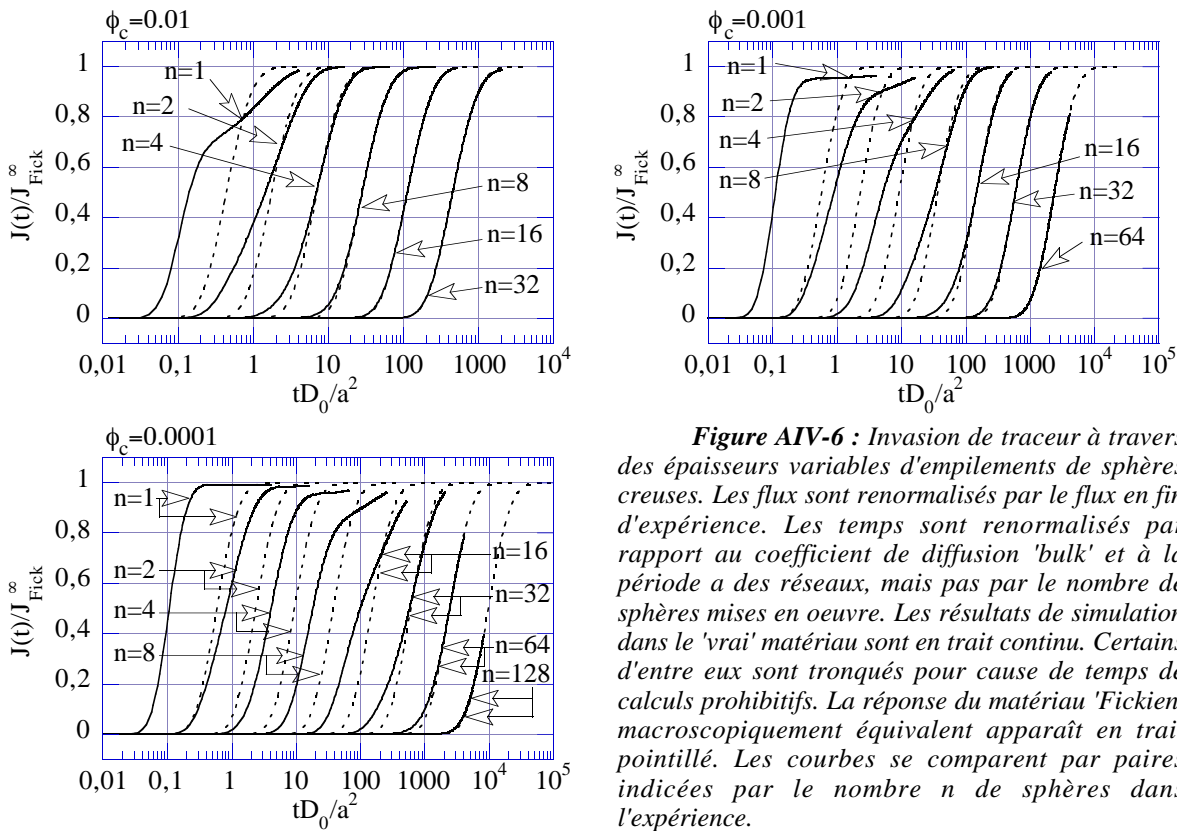


Figure AIV-6 : Invasion de traceur à travers des épaisseurs variables d'empilements de sphères creuses. Les flux sont renormalisés par le flux en fin d'expérience. Les temps sont renormalisés par rapport au coefficient de diffusion 'bulk' et à la période a des réseaux, mais pas par le nombre de sphères mises en oeuvre. Les résultats de simulation dans le 'vrai' matériau sont en trait continu. Certains d'entre eux sont tronqués pour cause de temps de calculs prohibitifs. La réponse du matériau 'Fickien' macroscopiquement équivalent apparaît en trait pointillé. Les courbes se comparent par paires indicées par le nombre n de sphères dans l'expérience.

Ces expériences numériques permettent de suivre comment le comportement du 'vrai' matériau évolue vers celui d'un matériau 'Fickien' lorsque l'on progresse dans les échelles de longueur. Quelle que soit la valeur de ϕ_c , l'allure des 3 séries de courbes ci-dessus est toujours la même : pour les petites échelles -c'est à dire, quand le nombre n de sphères mises en oeuvre dans l'expérience est faible-, le vrai matériau répond de manière fortement non-Fickienne au saut initial de concentration. Puis, quand n augmente, cette réponse tend à se rapprocher, et finalement à se confondre complètement avec la réponse du matériau de référence.

Une différence cependant entre les 3 figures est que la convergence vers le régime Fickien est plus ou moins rapide selon la valeur de ϕ_c . Si nous considérons que le vrai matériau et le matériau de référence ont même comportement lorsqu'il devient difficile à l'oeil de différencier les courbes continues et pointillées, nous pouvons situer la limite Fickienne entre 8 et 16 périodes de réseau pour $\phi_c = 10^{-2}$, entre 32 et 64 périodes pour $\phi_c = 10^{-3}$ et entre 64 et 128 périodes pour $\phi_c = 10^{-4}$.

Ces limites sont retranscrites dans la figure ci-après. Elles y sont comparées aux longueurs d'onde $\lambda_{D(q)}^{0.8}$ et $\lambda_{D(q)}^{0.9}$ qui, rappelons le, situent semi-quantitativement le lieu λ_3 où la courbe $D(\bar{q})$ quitte son asymptote macroscopique. Nous constatons que la

zone grisée définie à partir de ces limites reste non seulement remarquablement parallèle à $\lambda_{D(q)}^{0.8}$ et $\lambda_{D(q)}^{0.9}$, mais également que $\lambda_{D(q)}^{0.9}$ permet ici d'en situer le bord inférieur mieux qu'en ordre de grandeur.

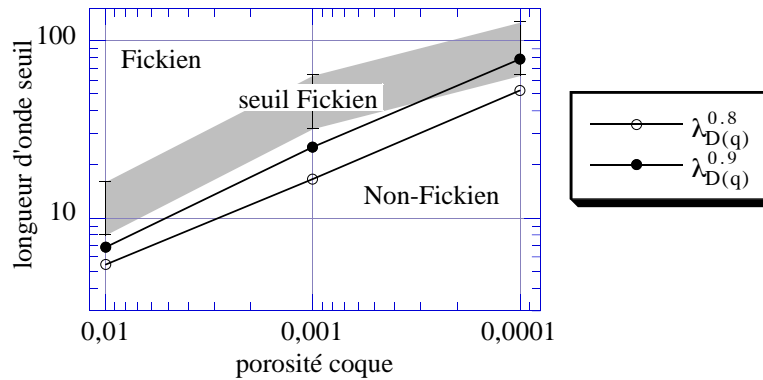


Figure AIV-7 : Systèmes de sphères creuses : comparaison des seuils 'expérimentaux' de comportement Fickien et des limites de contact entre la courbe $D(q)$ et son asymptote macroscopique. La bande grisée situe de manière approximative les seuils observés sur l'expérience d'invasion de traceur : le matériau se laisse décrire par une loi de Fick homogène au dessus de cette bande, et montre un comportement non-Fickien en dessous.

Il apparaît ainsi dans l'exemple des sphères creuses que λ_3 ne se limite pas à décrire un accident de la bande fondamentale des figures de dispersion : elle joue également un rôle réel vis à vis des propriétés de transport exhibées par le matériau, et indique semi-quantitativement, avec ici un peu d'anticipation si nous la prenons égale à $\lambda_{D(q)}^{0.9}$, l'échelle de longueur au delà de laquelle -dans une expérience telle que l'invasion de traceur- le matériau se laisse décrire par une loi de Fick homogène.

1.2.2 En deçà de λ_3 : le modèle de Coats et Smith

Pour $\phi_c = 10^{-4}$, et dans une moindre mesure, pour les autres valeurs de ϕ_c , λ_3 reste très grande devant la période a du réseau -période qui représente ici l'échelle caractéristique d'organisation des pores-. Il existe donc entre a et λ_3 des échelles de longueur trop petites pour appliquer la loi de Fick macroscopique instationnaire, mais éventuellement suffisamment grandes pour vouloir quand même considérer le matériau comme un milieu continu. Nous sommes ainsi en mesure de nous demander :

- si il existe des modèles de milieux continus qui soient aptes à modéliser le transport pour ces échelles de longueur
- dans l'affirmative, quelle est la limite basse des échelles de longueur pour lesquelles ces modélisations sont possibles

Étant donné que le modèle de Coats et Smith nous a permis de comprendre le comportement des réseaux de sphères creuses dans la partie macroscopique de leur zone de transition, c'est vers lui que nous nous tournons pour modéliser nos systèmes.

Nous prenons comme convention d'écriture des équations de ce modèle :

$$\begin{cases} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x^2} + \frac{1}{t_0} (C_2 - C_1) \\ \phi_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{1}{t_0} (C_1 - C_2) \end{cases} \quad (\text{AIV-4})$$

où la phase 1 est la porosité circulante, la phase 2, la porosité stagnante, ϕ_1 et ϕ_2 la contribution de chacune à la porosité totale du matériau, D_1 un coefficient de diffusion caractérisant le transport dans la phase 1, et t_0 une constante de temps qui fixe une cinétique d'échange du premier ordre entre les deux porosités. Nous rappelons que dans ce modèle unidimensionnel, $C_1(x,t)$ et $C_2(x,t)$ sont fonctions de la coordonnée d'espace macroscopique x , et représentent à l'échelle d'au moins un VER les concentrations moyennes de traceur à l'intérieur des pores de chacune des deux phases.

Les propriétés de ce modèle au plan mathématique sont étudiées en détail en annexe VI. Pour 'caler' les paramètres ϕ_1 , ϕ_2 , D_1 et t_0 sur les réseaux de sphères creuses, nous aurions pu procéder par ajustement brutal des courbes de flux de l'expérience d'invasion de traceur. Néanmoins, la parfaite connaissance que nous avons des figures de dispersion des sphères creuses et de celle du modèle de Coats et Smith nous offre ici une manière originale, plus simple et plus propre de procéder.

Nous allons ainsi directement ajuster la figure de dispersion de ce modèle tour à tour sur chacune des figures des systèmes étudiés. Étant donné qu'à terme, seules les 'grandes' échelles de longueur nous intéressent, nous nous restreignons à faire coïncider ces figures dans la limite des petits vecteurs d'onde. L'annexe VI nous apprend que la figure de dispersion du modèle de Coats et Smith ne comporte que deux bandes (notées ci-dessous ' pour le fondamental, et '' pour la deuxième), et qu'au voisinage de $q = 0$, leurs équations et leurs pondérations se développent selon :

$$\begin{cases} \frac{1}{T(q)} = \frac{D_1}{\phi_1 + \phi_2} q^2 - \frac{D_1^2 \phi_2^2 t_0}{(\phi_1 + \phi_2)^3} q^4 + O(q^6) \\ \frac{1}{T''(q)} = \frac{1}{t_0} \frac{\phi_1 + \phi_2}{\phi_1 \phi_2} + \frac{D_1 \phi_2}{\phi_1 (\phi_1 + \phi_2)} q^2 + O(q^4) \\ a(q) = 1 - \frac{D_1^2 \phi_1 \phi_2^3 t_0^2}{(\phi_1 + \phi_2)^4} q^4 + O(q^6) \\ a''(q) = \frac{D_1^2 \phi_1 \phi_2^3 t_0^2}{(\phi_1 + \phi_2)^4} q^4 + O(q^6) \end{cases} \quad (\text{AIV-5})$$

Nous ajustons ces bandes sur les deux bandes les plus basses de chacun de nos systèmes (numérotées respectivement 0 et 1). A l'ordre le plus bas en q , la seule équation non triviale obtenue pour les paramètres du modèle est :

$$\frac{1}{t_0} \frac{\phi_1 + \phi_2}{\phi_1 \phi_2} = \frac{1}{T_1(q=0)} \quad (\text{AIV-6})$$

A l'ordre 2 en q , nous obtenons au niveau de l'équation des bandes :

$$\frac{D_1}{\phi_1 + \phi_2} = \frac{D_0}{\tau} \quad (\text{AIV-7})$$

et

$$\frac{\phi_2}{\phi_1} \frac{D_1}{\phi_1 + \phi_2} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \left(\frac{1}{T_1(q=0)} \right) = \lim_{q \rightarrow 0} \left(\frac{1}{T_1(q)} - \frac{1}{T_1(0)} \right) / q^2 \quad (\text{AIV-8})$$

Si nous demandons de plus que la somme $\phi_1 + \phi_2$ reste égale à la porosité du 'véritable' matériau, nous avons alors assez d'équations pour déterminer tous les paramètres : l'équation (AIV-7) nous permet dans un premier temps de calculer D_1 ; l'équation (AIV-8), divisée par (AIV-7) fournit quant à elle le rapport ϕ_2 / ϕ_1 , information qui combinée à la contrainte sur la valeur de la somme $\phi_1 + \phi_2$ permet d'obtenir les valeurs individuelles de ϕ_1 et ϕ_2 ; l'équation (AIV-6) détermine alors enfin t_0 .

Notons néanmoins qu'en ce qui concerne la pondération des bandes, l'identification à l'ordre 2 des développements demanderait que :

$$\frac{\partial^2 a_0}{\partial q^2}(q=0) = \frac{\partial^2 a_1}{\partial q^2}(q=0) = 0 \quad (\text{AIV-9})$$

Ces conditions n'ont en fait aucune raison d'être vérifiées. Le modèle de Coats et Smith, aussi malléable soit-il au niveau de l'équation des bandes, apparaît ainsi en revanche très rigide sur leurs pondérations, pondérations qu'il est donc incapable de décrire à mieux que l'ordre 1 en q .

Nous donnons à présent les paramètres d'ajustement obtenus pour chacune des trois valeurs de ϕ_c .

	$\phi_c=0.01$	$\phi_c=0.001$	$\phi_c=0.0001$
ϕ_1	0.37	0.30	0.30
ϕ_2	0.28	0.35	0.35
D_1	0.205	0.158	0.153
t_0	3.95	37.7	376

Tableau AIV-1 : Paramètres d'ajustement du modèle de Coats et Smith sur les systèmes de sphères creuses.

Les valeurs trouvées pour les porosités ϕ_1 et ϕ_2 appellent un commentaire. En effet, alors que dans les deux colonnes de droite, la répartition de porosité entre phases circulante et stagnante correspond tout à fait à la répartition 30% /35% des porosités intra et inter-sphères, une toute autre répartition est en revanche obtenue pour $\phi_c = 0.01$.

Auriault et Royer (1993) ont en fait montré -dans le contexte du transport de chaleur- qu'une telle inadéquation entre les porosités du modèle de Coats et Smith et les porosités pertinentes géométriquement constatées dans le matériau ne devait pas pour autant être considérée comme un signe d'inconsistance du modèle. Pour expliquer ce point de vue, prenons l'exemple du modèle multi-porosités à zones parallèles. Ses équations s'écrivent :

$$\begin{cases} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \sum_{i=2}^{+\infty} \frac{C_i - C_1}{t_i} \\ \phi_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{C_1 - C_i}{t_i} \quad i \geq 2 \end{cases} \quad (\text{AIV-10})$$

Clairement, dans ce modèle, la porosité circulante est ϕ_1 , et la porosité stagnante $\sum_{i=2}^{+\infty} \phi_i$. Supposons maintenant que les phénomènes que nous souhaitons étudier ne mettent en jeu que des échelles de temps grandes devant tous les temps t_i , excepté t_2 . Nous pouvons alors faire l'approximation qu'à tous les temps :

$$C_i \approx C_1 \quad i > 2 \quad (\text{AIV-11})$$

Le modèle, qui peut à tout moment être réécrit :

$$\begin{cases} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \frac{C_2 - C_1}{t_2} - \sum_{i=3}^{+\infty} \phi_i \frac{\partial C_i}{\partial t} \\ \phi_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{C_1 - C_i}{t_i} \quad (i \geq 2) \end{cases} \quad (\text{AIV-12})$$

se simplifie ainsi en :

$$\begin{cases} \left(\phi_1 + \sum_{i=3}^{+\infty} \phi_i \right) \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \frac{C_2 - C_1}{t_2} \\ \phi_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{C_1 - C_2}{t_2} \end{cases} \quad (\text{AIV-13})$$

Nous obtenons donc un modèle de type Coats et Smith dont la porosité circulante $\phi_1 + \sum_{i=3}^{+\infty} \phi_i$ et la porosité stagnante ϕ_2 n'ont plus rien à voir avec les porosités circulante et stagnante du modèle initial, mais où la porosité totale du système est néanmoins conservée. Dans cet exemple, la porosité circulante est biaisée à la hausse.

Ceci va tout à fait dans le même sens que ce que nous observons sur les billes creuses pour $\phi_c = 0.01$, et montre que les valeurs de ϕ_1 et ϕ_2 trouvées dans le tableau ci-dessus n'ont rien d'alarmant. Notons par ailleurs que pour cette valeur de ϕ_c , les autres paramètres du modèle de Coats et Smith gardent des valeurs 'logiques', avec en particulier un temps t_0 qui s'inscrit dans l'évolution en ϕ_c^{-1} constatée pour les autres valeurs de ϕ_c .

Revenons à nos systèmes de sphères. Nous jugeons dans la série de graphes ci-dessous de la qualité d'ajustement obtenue sur les figures de dispersion avec le modèle de Coats et Smith. Les bandes du modèle à double porosité ainsi que le système de pondération associé ont été calculés à partir des formules analytiques de l'annexe VI.

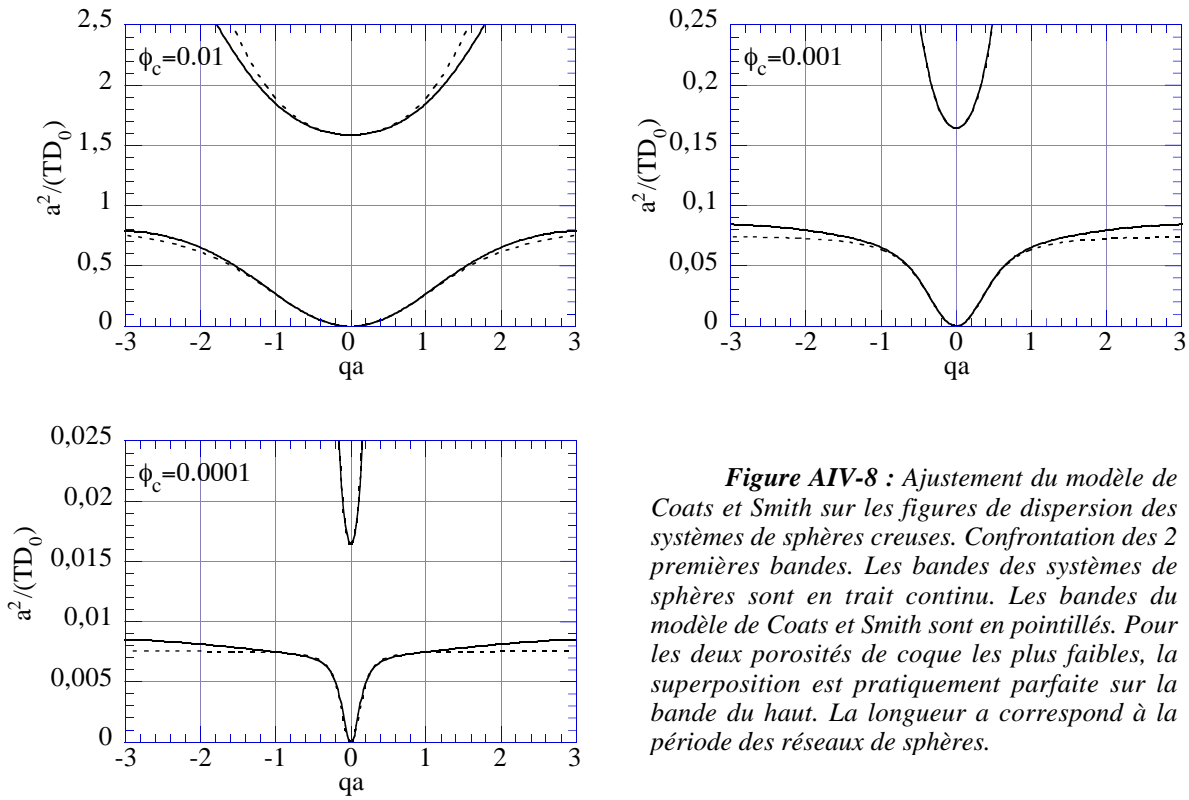


Figure AIV-8 : Ajustement du modèle de Coats et Smith sur les figures de dispersion des systèmes de sphères creuses. Confrontation des 2 premières bandes. Les bandes des systèmes de sphères sont en trait continu. Les bandes du modèle de Coats et Smith sont en pointillés. Pour les deux porosités de coque les plus faibles, la superposition est pratiquement parfaite sur la bande du haut. La longueur a correspond à la période des réseaux de sphères.

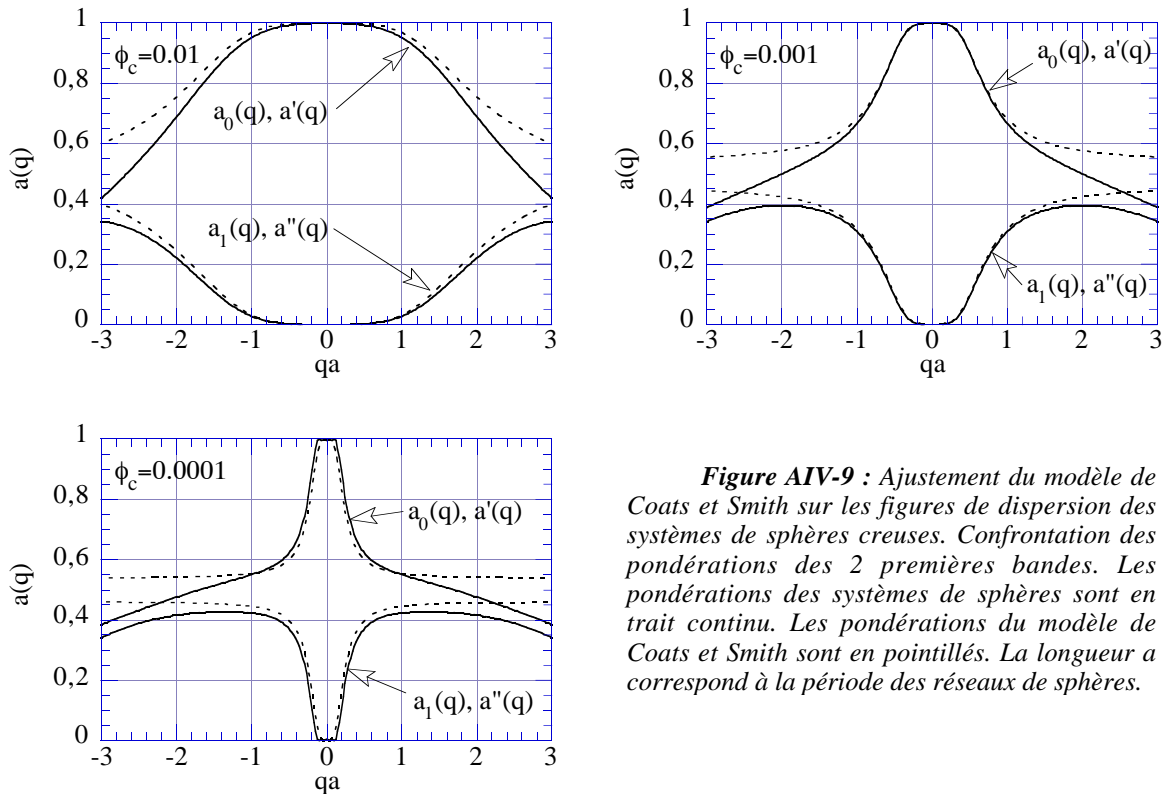


Figure AIV-9 : Ajustement du modèle de Coats et Smith sur les figures de dispersion des systèmes de sphères creuses. Confrontation des pondérations des 2 premières bandes. Les pondérations des systèmes de sphères sont en trait continu. Les pondérations du modèle de Coats et Smith sont en pointillés. La longueur a correspond à la période des réseaux de sphères.

Bien que seuls les développements à l'ordre 2 des bandes au voisinage de $q = 0$ aient pu être imposés, l'accord entre le modèle de Coats et Smith est quantitativement satisfaisant sur une gamme étendue de valeurs de q typiquement de $-1 \leq qa \leq 1$, tant en ce qui concerne la position des bandes dans le plan $(q, 1/T)$ (Figure AIV-8) que leur pondération dans la figure de dispersion (Figure AIV-9).

Nous avons utilisé les modèles de Coats et Smith ainsi ajustés pour simuler les expériences d'invasion de traceur. Les méthodes numériques mises en oeuvre sont décrites en annexe VI.

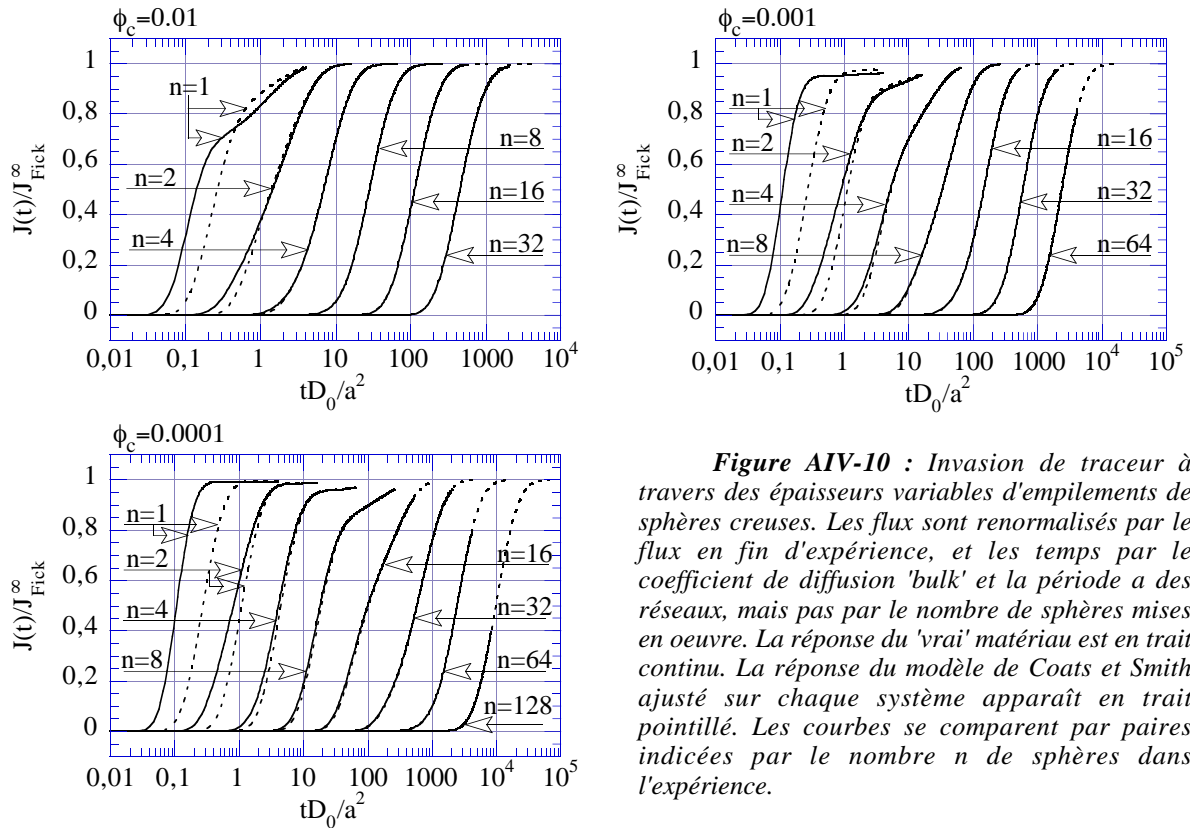


Figure AIV-10 : Invasion de traceur à travers des épaisseurs variables d'empilements de sphères creuses. Les flux sont renormalisés par le flux en fin d'expérience, et les temps par le coefficient de diffusion 'bulk' et la période a des réseaux, mais pas par le nombre de sphères mises en oeuvre. La réponse du 'vrai' matériau est en trait continu. La réponse du modèle de Coats et Smith ajusté sur chaque système apparaît en trait pointillé. Les courbes se comparent par paires indicées par le nombre n de sphères dans l'expérience.

Sans conteste, la convergence des réponses des 'vrais' matériaux vers le modèle de Coats et Smith se montre nettement plus rapide qu'elle ne l'était précédemment vers le modèle Fickien. Quelle que soit la porosité ϕ_c considérée, le modèle à double porosité semble en effet apte à modéliser le vrai système dès une épaisseur d'échantillon d'environ $n = 8$ billes.

Nous avons cherché à voir comment cet accord pouvait éventuellement se traduire au niveau de $D(\bar{q})$. A cette fin, nous avons utilisé l'expression théorique du propagateur de diffusion du modèle de Coats et Smith (voir annexe VI), et en avons extrait numériquement $D(\bar{q})$ par ajustements monoexponentiels à \bar{q} fixé.

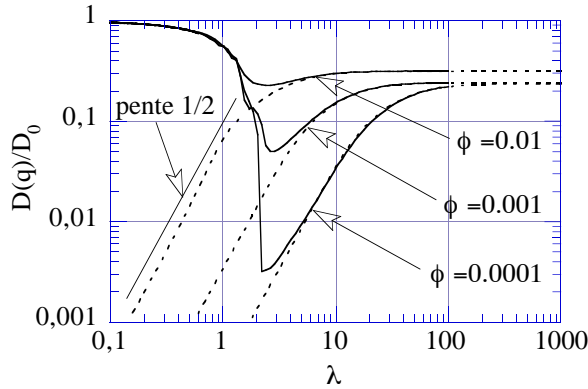


Figure AIV-11 : Confrontation des courbes $D(q)$ des systèmes de sphères creuse (trait continu) et des modèles de Coats et Smith associés (trait pointillé). L'unité pour la longueur d'onde en abscisse est la période de réseau.

Pour les 3 porosités ϕ_c , le modèle de Coats et Smith est systématiquement en excellent accord avec les $D(q)$ des 'vrais' systèmes dans quasiment toute la partie macroscopique de la zone de transition. Contrairement au modèle Fickien qui se bornait à décrire l'asymptote de $D(q)$ au delà de λ_3 , le modèle à double porosité se montre capable ici de rendre compte quantitativement de presque tout "l'effet de creux".

De manière similaire au cas Fickien, nous avons défini sur l'expérience d'invasion de traceur ainsi que sur le graphe-ci dessus des 'seuils' d'accord entre le modèle de Coats et Smith et le 'vrai' comportement de nos matériaux -accord pris à 10% près pour $D(q)$ -. Les principaux seuils sont récapitulés ci-dessous.

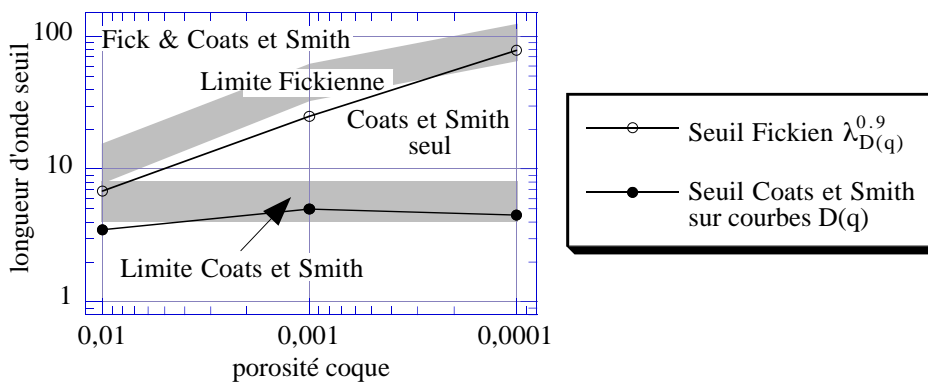


Figure AIV-12 : Modélisation des systèmes de sphères creuses à l'aide de la loi de Fick macroscopique et du modèle à double porosité de Coats et Smith : domaines de validité de chaque modèle dans l'expérience d'invasion de traceur. Les zones hachurées indiquent les limites de domaines observées à l'oeil sur les courbes de flux. Les courbes continues indiquent les limites d'accord modèle-réalité relevées quantitativement sur les courbes $D(q)$.

Comme dans le cas du modèle Fickien, la limite d'accord sur la courbe $D(q)$ entre le modèle de Coats et Smith et le vrai système est extrêmement bien corrélée à la limite d'accord observée dans l'expérience d'invasion de traceur. Il semble donc à nouveau dans cet exemple que la gamme d'échelles de longueur sur laquelle le modèle est applicable puisse se lire directement sur la courbe $D(q)$.

La mise en oeuvre du modèle de Coats et Smith montre en outre qu'il est possible de modéliser nos systèmes avec une approche "milieu continu" jusqu'à des échelles de longueur très proches de la taille des sphères (typiquement entre 4 et 8 périodes de réseau). Nous sommes d'ailleurs ici si proches des échelles caractéristiques de la microgéométrie du matériau qu'il ne nous paraîtrait pas justifiable physiquement de chercher à faire mieux -à savoir de rechercher des modèles continus susceptibles dans l'expérience d'invasion de traceur de prendre le pas sur le modèle de Coats et Smith à des échelles inférieures à 4-8 sphères-.

La longueur d'onde λ_3 apparaît ainsi uniquement comme une limite de validité de la loi de Fick macroscopique, mais en aucun cas comme un seuil vis à vis de la possibilité de modéliser macroscopiquement le matériau dans une approche 'milieu continu'.

1.2.3 Homogénéisation et échelles de temps

Avant de clore ce paragraphe, nous souhaitons faire quelques commentaires sur la manière dont nous avons abordé ici le problème de l'homogénéisation. Nous avons en effet expliqué au chapitre I que l'homogénéisation des phénomènes de transport n'était pas qu'affaire d'échelles d'espace, mais également d'échelles de temps. Or, notre discours ci-dessus pourrait laisser penser que nous n'avons discuté celle-ci qu'en terme d'échelles de longueur. Pourtant, bien que non explicitement mentionnées, les échelles de temps sont implicitement présentes dans notre démarche.

En premier lieu, $D(q)$ est défini sur ce que nous avons appelé le régime pseudo-exponentiel des temps intermédiaires. Il est donc lui-même représentatif d'une certaine échelle de temps, typiquement de l'ordre de $\ln(10)/(D_0 q^2) = 0.06 \lambda^2 / D_0$.

De même, dans les expériences d'invasion de traceur, notre sensibilité à la nature des différents modèles se limite à la période de temps pendant laquelle nous voyons le flux monter dans nos graphes. Même si cela ne paraît pas clairement dans notre manière de présenter les données, cet intervalle de temps était pratiquement toujours le même :

$$0.01 \frac{L^2}{D_0} \tau \leq T \leq 0.5 \frac{L^2}{D_0} \tau \quad (\text{AIV-14})$$

où L est l'épaisseur totale d'échantillon mis en oeuvre et τ sa tortuosité.

Ainsi, quand nous déclarons qu'un modèle est en accord avec le comportement du matériau au delà d'une échelle de longueur λ , nous sous-entendons "sur une échelle de temps grossièrement de l'ordre de $0.1 \lambda^2 / D_0$ ".

Notons enfin que compte tenu de ces échelles de temps, nous obtenons ici des résultats singuliers vis à vis des critères d'homogénéisation issus de la méthode des développements asymptotiques. En effet, cette méthode donnait comme une des conditions d'application de la loi de Fick : $T \gg L^2 / D_0$. Nous voyons sur nos systèmes que dans la limite d'échantillons de forte épaisseur, ce dernier critère s'avère systématiquement trop restrictif. En outre, en ce qui concerne plus généralement la possibilité de décrire un matériau comme un milieu continu, en fait d'avoir besoin que L soit très grand devant le VER, lui-même très grand devant la taille typique a des structures du matériau, avoir L de l'ordre de $4 - 8a$ semble ici suffisant pour appliquer le modèle de Coats et Smith.

Il est possible que nos résultats soient légèrement biaisés du fait que nous avons travaillé sur un matériau périodique, et avec un mode de sollicitation particulier de ce dernier. Nous pensons néanmoins -même si ce n'était pas notre but premier- que les outils théoriques et numériques développés ici donneraient matière, par leur aptitude à traiter des exemples non-triviaux, à relancer le débat sur la validité des différents critères en apportant des éléments de réponse objectifs.

2. Effet de creux dans les modèles multi-porosité

Nous donnons ici les détails des démonstrations du §3.3 du chapitre IV.

2.1 Un résultat de majoration de $D(q \rightarrow 0)$

Nous justifions ici sur la base d'arguments physiques et/ou mathématiques la propriété de majoration sur laquelle reposent les raisonnements par lesquels nous montrons au chapitre IV comment l'effet de creux peut être prédit dans le cadre des trois approches théoriques suivantes du transport par diffusion :

- le modèle à zones parallèles
- le modèle de Bai et Elsworth généralisé
- les développements en q des modes propres de diffusion par Bergman (1997)

2.1.1 Position du problème

Le coefficient de diffusion $D(\vec{q})$ est obtenu par approximation monoexponentielle à \vec{q} fixé de l'évolution temporelle du propagateur de diffusion $\mathcal{G}(\vec{q}, t)$ dans la gamme de temps où ce dernier prend des valeurs supérieures à 1/10 selon :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) \approx A(\vec{q})e^{-D(\vec{q})q^2 t} \quad (\text{AIV-15})$$

où nous rappelons que $A(\vec{q})$ et $D(\vec{q})$ sont les deux paramètres ajustés.

Notre but est de trouver à $D(\vec{q})$ un majorant au voisinage de $q = 0$, aussi serré que possible, et facile à manipuler au plan théorique.

2.1.2 Structure du propagateur de diffusion aux petits q

Le chapitre II montre que pour tout \vec{q} , le propagateur de diffusion peut se décomposer selon la somme :

$$\mathcal{G}(\vec{q}, t) = R_{court, \vec{q}}(t) + \sum_{n \in \text{bandes de forte intensité}} a_n(\vec{q}) e^{-\frac{t}{T_n(\vec{q})}} + R_{long, \vec{q}}(t) \quad (\text{AIV-16})$$

Les travaux de Bergman (1997) sur les états propres de diffusion en milieu quelconque indiquent qu'au voisinage de $q = 0$, c'est la bande fondamentale qui porte pratiquement tout le poids de la figure de dispersion.

Nous montrons en outre au chapitre IV que cette pondération évolue comme :

$$a_0(q) = 1 - Cste \times q^2 + O(q^3) \quad (\text{AIV-17})$$

Le résidu aux temps longs intègre alors les parties de la figure de dispersion qui se situent en dessous de cette 'bande fondamentale'. Dans la limite des petits q , ce résidu tend à avoir une contribution de plus en plus faible vis à vis des autres composantes du propagateur. En premier lieu, il est très exactement nul dans les milieux périodiques, puisque rien n'existe en dessous de la bande fondamentale. A ces milieux périodiques peuvent en outre être assimilés les modèles de milieu continu que sont le modèle à zones parallèles et le modèle de Bai et Elsworth généralisé, qui présentent également la particularité, à l'instar du modèle de Coats et Smith étudié en annexe VI, d'avoir des figures de dispersion qui s'appuient sur une structure de bandes discrète.

Ensuite, dans les milieux désordonnés, nous montrons au chapitre III que dans le plan $(q, \frac{1}{T})$, l'intensité de la figure de dispersion au voisinage de l'axe des q évolue comme $\sqrt{\frac{1}{T}}$. Nous pouvons donc estimer que la valeur de $R_{long, \bar{q}}(t)$ au temps nul est typiquement majorée par :

$$R_{long, \bar{q}}(t = 0) \leq Cste \times \int_{\Lambda=0}^{D_0 q^2 / \tau} \sqrt{\Lambda} q \Lambda \sim Cste \times q^3 \quad (\text{AIV-18})$$

La simple consistance de la décomposition du propagateur ci-dessus fait alors que nécessairement :

$$R_{court, \bar{q}}(t = 0) \underset{\bar{q} \rightarrow 0}{\sim} Cste \times q^2 \quad (\text{AIV-19})$$

Il apparaît ainsi qu'au voisinage de $q = 0$, le propagateur tend à n'être plus que la somme d'une monoexponentielle issue de la bande fondamentale, et d'un résidu aux temps courts généré par les parties supérieures de la figure de dispersion.

L'expérience acquise sur les matériaux périodiques -ainsi que sur le modèle de Coats et Smith- suggère enfin qu'au voisinage de $q = 0$, il existe une séparation dans la figure de dispersion entre la bande fondamentale et les parties supérieures. En d'autres termes, il existe un temps \mathcal{T} tel que $1/\mathcal{T}$ minore les vitesses de relaxation des composantes du résidu $R_{court, \bar{q}}$. Ceci nous permet d'écrire que pour tout \bar{q} :

$$0 \leq R_{court, \bar{q}}(t) \leq Cste \times q^2 \times e^{-\frac{t}{\mathcal{T}}} \quad (\text{AIV-20})$$

Alors même que lorsque \bar{q} tend vers 0, la vitesse de relaxation de la bande fondamentale tend elle même vers 0 approximativement comme $D_0 q^2 / \tau$, le résidu aux temps courts garde donc quant à lui une vitesse de relaxation constante. A l'échelle du temps nécessaire pour que le propagateur perde 90% de son amplitude, ce résidu aux temps courts tend donc à ne se montrer que de manière de plus en plus fugace au voisinage de $t = 0$.

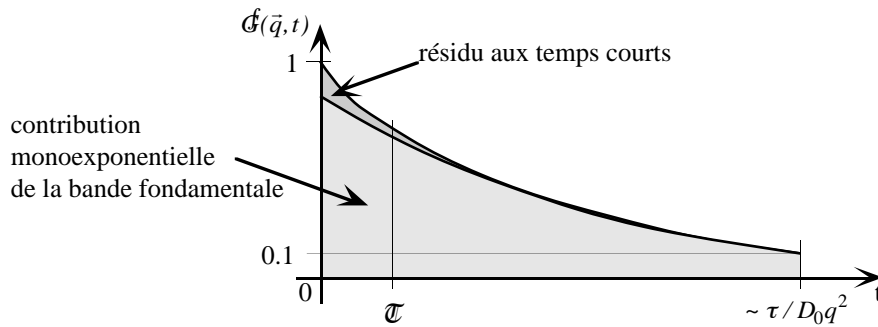


Figure AIV-13 : Forme du propagateur de diffusion dans la limite des petits vecteurs d'onde

2.1.3 Un résultat intuitif de majoration

La manière dont nous majorons $D(\vec{q})$ repose sur l'idée intuitive suivante. Nous avons tracé sur la figure ci-dessous la courbe bi-exponentielle :

$$t \mapsto \frac{1}{2}e^{-t} + \frac{1}{2}e^{-20t} \quad (\text{AIV-21})$$

Nous avons procédé à son ajustement monoexponentiel aux moindres carrés dans la gamme de valeurs de t pour laquelle l'expression est supérieure à 0.1.

Nous trouvons :

$$\frac{1}{2}e^{-t} + \frac{1}{2}e^{-20t} \approx 0.625 e^{-1.309t} \quad (\text{AIV-22})$$

Ce que nous cherchons à faire est à majorer le coefficient en facteur de t qui intervient dans cette monoexponentielle.

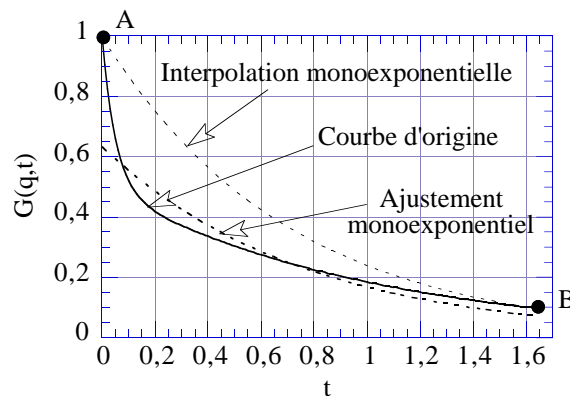


Figure AIV-14 : Ajustement et interpolation monoexponentielle sur une courbe bi-exponentielle.

Nous remarquons ci-dessus que si nous procédons directement à une interpolation monoexponentielle entre les points A et B tels que :

$$A = (0,1) \quad \text{et} \quad B = (t^*, 0.1) \quad (\text{AIV-23})$$

où t^* est défini comme le point pour lequel :

$$\frac{1}{2} e^{-t^*} = 0.1 \quad (\text{AIV-24})$$

nous obtenons une exponentielle d'allure 'plus raide' que l'exponentielle ajustée. Nous avons donc espoir que le 'coefficient multiplicateur' de t dans cette deuxième exponentielle soit supérieur au coefficient multiplicateur donné par l'ajustement. Au plan quantitatif, l'exponentielle interpolée a ici pour équation :

$$t \mapsto e^{-1.431t} \quad (\text{AIV-25})$$

Notre intuition est donc -sur cet exemple- confirmée.

Du fait que dans la limite des petits \bar{q} , le propagateur de diffusion a même allure que la courbe ci-dessus, nous pensons qu'il est possible d'obtenir de même un majorant pour $D(\bar{q})$. Nous procédons dans ce cas à une interpolation monoexponentielle entre les deux points A et B suivants :

$$A = (t = 0,1) \quad \text{et} \quad B = (t^*, 0.1) \quad (\text{AIV-26})$$

où t^* est défini comme le temps pour lequel la seule contribution de la bande fondamentale est égale à 0.1, à savoir :

$$a_0(\bar{q}) e^{-\frac{t^*}{T_0(\bar{q})}} = 0.1 \quad (\text{AIV-27})$$

Nous proposons ainsi, dans la limite des petits \bar{q} , la majoration :

$$D(\bar{q}) \leq \frac{1}{T_0(\bar{q})q^2} \frac{\ln 10}{\ln 10 + \ln a_0(\bar{q})} \quad (\text{AIV-28})$$

Un intérêt de cette expression est qu'elle ne fait intervenir que des grandeurs relatives à la bande fondamentale, et nous permet ainsi de nous affranchir de toute connaissance approfondie du résidu aux temps courts.

2.1.4 Vérification empirique

Nous n'avons pas su trouver de démonstration mathématique propre du résultat (AIV-28). Nous avons néanmoins pu vérifier sa validité sur quelques exemples pratiques. En guise de démonstration, nous développons ici l'exemple de l'ajustement monoexponentiel de la fonction suivante :

$$t \mapsto (1 - \varepsilon)e^{-t} + \varepsilon e^{-\frac{t}{\varepsilon}} \quad (\text{AIV-29})$$

Nous supposons que ε et $\varepsilon\mathcal{C}$ sont des petits paramètres. Par analogie avec un éventuel propagateur de diffusion, $(1 - \varepsilon)e^{-t}$ fait ici figure de contribution de la bande fondamentale, et $\varepsilon \exp(-t / \varepsilon\mathcal{C})$ de résidu aux temps courts. Nous explorons ci-dessous les résultats d'ajustement obtenus numériquement pour différentes valeurs du couple $(\varepsilon, \varepsilon\mathcal{C})$. Nous pensons rendre ainsi compte des diverses amplitudes et vitesses de relaxation que pourrait présenter le résidu aux temps courts dans le cas réel.

Dans le tableau ci-après, il apparaît clairement que notre système de majoration est valable dans un voisinage assez large du couple $(\varepsilon = 0, \varepsilon\mathcal{C} = 0)$ (encadré en double trait). Nous voyons néanmoins que dans l'optique de son application à la majoration de $D(\vec{q})$ dans un 'vrai' propagateur, il ne sera applicable que parce que dans la limite des petits \vec{q} , le résidu aux temps courts décroît assez vite par rapport à la contribution de la bande fondamentale, en même temps qu'il devient une composante modeste du propagateur total.

ε $\varepsilon\mathcal{C}$	0.01	0.05	0.1	0.5	Borne sup. empirique
0.01	1.0005	1.0022	1.0037	1.0050	1.0044
0.05	1.0028	1.0115	1.0196	1.0259	1.0228
0.1	1.0060	1.0248	1.0422	1.0537	1.0479
0.5	1.0718	1.3092	1.5197	1.3595	1.4307

Tableau AIV-2 : Résultats d'ajustement monoexponentiel de l'expression (AIV-29). Les données représentées sont les coefficients en facteur de t dans l'exponentielle ajustée. Dans la colonne de droite est donnée, pour chaque valeur de ε , la valeur du majorant proposé par l'interpolation monoexponentielle (AIV-28).

2.2 Modèle à zones parallèles

Nous montrons ici que le modèle multi-porosité à zones parallèles développe l'effet de creux. Nous en redonnons les équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \sum_{j \geq 2} \frac{C_j - C_1}{t_j} \\ \phi_j \frac{\partial C_j}{\partial t} = \frac{C_1 - C_j}{t_j} \quad j \geq 2 \end{array} \right. \quad (\text{AIV-30})$$

Le nombre de niveaux pris en compte peut être infini. Nous supposons uniquement que les temps t_j peuvent être classés du plus grand au plus petit, et donc en particulier qu'il existe un temps t_1 plus long que tous les autres.

• **Démarche du raisonnement - rappel**

La démonstration qui suit, destinée à montrer que $D(q)$ possède un creux, fonctionne sur le raisonnement suivant :

1 - Le modèle à zones parallèles, tout comme le modèle de Coats et Smith, possède sa propre structure de bandes. Son propagateur de diffusion peut donc s'écrire :

$$\mathcal{G}(q, t) = \sum_{n \geq 0} a_n(q) e^{-\frac{t}{T_n(q)}} \quad (\text{AIV-31})$$

Au voisinage de $q = 0$, nous verrons que $a_0(q)$ reste proche de 1, tandis que $1/T_0(q)$ tend vers 0. Dans ce contexte, nous venons de voir au paragraphe précédent qu'au voisinage de $q = 0$, $D(q)$ peut être majoré par un autre coefficient $D_{sup}(q)$, plus facile à manipuler, tel que :

$$e^{-D_{sup}(q)q^2 t^*} = 0.1 \quad (\text{AIV-32})$$

où t^* est le temps pour lequel :

$$a_0(q) e^{-\frac{t^*}{T_0(q)}} = 0.1 \quad (\text{AIV-33})$$

2 - Nous établissons, en calculant les développements limités en $q = 0$ de $a_0(q)$ et $1/T_0(q)$, le comportement de $D_{sup}(q)$ dans la limite des grandes échelles de longueur. Un résultat sera que :

$$\lim_{q \rightarrow 0} D_{sup}(q) = \lim_{q \rightarrow 0} D(q) \quad (\text{AIV-34})$$

Au cas où $D_{sup}(q)$ s'avère tendre vers cette limite par valeurs inférieures, nous prouvons alors, du fait que $D_{sup}(q)$ majore $D(q)$, que $D(q)$ tend aussi vers sa limite macroscopique par valeurs inférieures, c'est à dire, que l'effet de creux est présent.

• **Développements de $a_0(q)$ et $1/T_0(q)$ en $q = 0$**

Nous nous inspirons du travail de Bergman (1997), et nous procédons à un développement limité en q des états propres de la bande fondamentale du système. Tout état de concentration est ici donné par une famille de fonctions $C_j(x)$ ($j \geq 1$) qui décrivent chacune l'état de chaque niveau j de porosité. Notre point de départ est l'état fondamental :

$$\varphi^0(x) = \begin{pmatrix} C_1(x) = \frac{1}{\sqrt{\phi_1}} \alpha_1^0 = 1 \\ \vdots \\ C_j(x) = \frac{1}{\sqrt{\phi_j}} \alpha_j^0 = 1 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad \alpha_j^0 = \sqrt{\phi_j} \quad j \geq 1 \quad (\text{AIV-35})$$

Il décrit un état d'équilibre entre tous les niveaux de porosité du système. Nous cherchons à développer les états propres de la bande fondamentale ainsi que leurs valeurs propres en puissances de q selon :

$$\begin{cases} \varphi_q(x) = e^{iqx} \left\{ \varphi^0 + q^2 \varphi^2 + q^4 \varphi^4 + \dots \right\} \\ \lambda_q = q^2 \lambda^2 + q^4 \lambda^4 + \dots \end{cases} \quad (\text{AIV-36})$$

Les termes λ^n du développement de la valeur propre λ_q sont des nombres réels. $\varphi_q(x)$ et chaque terme φ^n de son développement sont des vecteurs dont nous notons les composantes :

$$\varphi_q(x) = e^{iqx} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{\phi_1}} \alpha_1(q) \\ \vdots \\ \frac{1}{\sqrt{\phi_j}} \alpha_j(q) \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \varphi^n(x) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{\phi_1}} \alpha_1^n \\ \vdots \\ \frac{1}{\sqrt{\phi_j}} \alpha_j^n \\ \vdots \end{pmatrix} \quad j \geq 1 \quad (\text{AIV-37})$$

Nous exigeons sur ces états :

1 - Qu'ils soient des états propre du système selon :

$$\begin{cases} -\phi_1 D_0 \lambda_q \left(\frac{\alpha_1(q)}{\sqrt{\phi_1}} e^{iqx} \right) = D_1 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\alpha_1(q)}{\sqrt{\phi_1}} e^{iqx} \right) + \sum_{j \geq 2} \frac{1}{t_j} \left(\frac{\alpha_j(q)}{\sqrt{\phi_j}} e^{iqx} - \frac{\alpha_1(q)}{\sqrt{\phi_1}} e^{iqx} \right) \\ -\phi_j D_0 \lambda_q \left(\frac{\alpha_j(q)}{\sqrt{\phi_j}} e^{iqx} \right) = \frac{1}{t_j} \left(\frac{\alpha_1(q)}{\sqrt{\phi_1}} e^{iqx} - \frac{\alpha_j(q)}{\sqrt{\phi_j}} e^{iqx} \right) \quad j \geq 2 \end{cases} \quad (\text{AIV-38})$$

où le coefficient de diffusion D_0 sert de référence.

2 - Qu'il soient normés selon :

$$\sum_{j \geq 1} \phi_j \left| \frac{\alpha_j(q)}{\sqrt{\phi_j}} \right|^2 = \sum_{j \geq 1} |\alpha_j(q)|^2 = \sum_{j \geq 1} \phi_j \quad (\text{AIV-39})$$

Nous supposons, ne serait-ce que vis à vis de la consistance du modèle à zones parallèles, que la somme de droite garde une valeur finie. Cette valeur de normalisation prise ici est arbitraire, et a juste été choisie pour être compatible avec la définition de φ^0 . L'expression de la norme des vecteurs dans le membre de gauche est en revanche imposée par la manière dont se définit la quantité totale de matière en un point du système, à savoir :

$$C_{total}(x) = \sum_{j \geq 1} \phi_j C_j(x) \quad (\text{AIV-40})$$

Nous transcrivons à présent les propriétés des modes propres sur leurs développements limités. Il vient après quelques manipulations mathématiques :

$$-D_0(\lambda^2 q^2 + \lambda^4 q^4 + \dots) \left\{ \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \alpha_j^0 \\ \vdots \end{pmatrix} + q^2 \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_j^2 \\ \vdots \end{pmatrix} + \dots \right\} = -q^2 \frac{D_1}{\phi_1} \begin{pmatrix} \alpha_1^0 + q^2 \alpha_1^2 + \dots \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} + \underline{\underline{A}} \left\{ \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \alpha_j^0 \\ \vdots \end{pmatrix} + q^2 \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_j^2 \\ \vdots \end{pmatrix} + q^4 \begin{pmatrix} \alpha_1^4 \\ \vdots \\ \alpha_j^4 \\ \vdots \end{pmatrix} + \dots \right\} \quad (\text{AIV-41})$$

où $\underline{\underline{A}}$ est la matrice symétrique suivante :

$$\underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\phi_1} \sum_{j \geq 2} \frac{1}{t_j} & \frac{1}{t_2 \sqrt{\phi_1 \phi_2}} & \dots & \frac{1}{t_j \sqrt{\phi_1 \phi_j}} & \dots \\ \frac{1}{t_2 \sqrt{\phi_1 \phi_2}} & -\frac{1}{t_2 \phi_2} & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 & \dots \\ \frac{1}{t_j \sqrt{\phi_1 \phi_j}} & 0 & 0 & -\frac{1}{t_j \phi_j} & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{AIV-42})$$

et

$$\sum_{j \geq 1} (\alpha_j^0 + q^2 \alpha_j^2 + q^4 \alpha_j^4 + \dots) (\alpha_j^0 + q^2 \alpha_j^2 + q^4 \alpha_j^4 + \dots)^* = \sum_{j \geq 1} \phi_j \quad (\text{AIV-43})$$

où les α_j^n sont a priori supposés complexes, et où $*$ représente la conjugaison complexe. Nous cherchons à présent à calculer les premiers termes des développements. Il vient à l'ordre le plus bas en q :

$$-D_0 \lambda^2 \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \alpha_j^0 \\ \vdots \end{pmatrix} = -\frac{D_1}{\phi_1} \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} + \underline{\underline{A}} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_j^2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \alpha_j^0 \\ \vdots \end{pmatrix} \cdot \text{Re} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_j^2 \\ \vdots \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{AIV-44})$$

A supposer qu'on puisse trouver des coefficients α_j^2 qui vérifient les équations ci-dessus, on obtient en faisant le produit scalaire à gauche par le vecteur des (α_j^0) de chacun des deux membres de l'équation de gauche :

$$-D_0 \lambda^2 \sum_{j \geq 1} (\alpha_j^0)^2 = -\frac{D_1}{\phi_1} (\alpha_1^0)^2 + \underbrace{(\alpha_1^0 \dots \alpha_j^0 \dots)}_{=0} \underline{\underline{A}} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_j^2 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (\text{AIV-45})$$

c'est à dire :

$$\lambda^2 = \frac{D_1}{D_0 \sum_{j \geq 1} \phi_j} \quad (\text{AIV-46})$$

L'extrême simplicité de la matrice \underline{A} permet alors de calculer sans difficulté le vecteur des (α_j^2) selon :

$$\alpha_1^2 = -\sqrt{\phi_1} \frac{\left(\sum_{k \geq 2} \phi_k^2 t_k \right)}{\left(\sum_{k \geq 1} \phi_k \right)^2} D_1 \quad \text{et} \quad \alpha_j^2 = -\sqrt{\phi_j} \frac{\sum_{k \geq 2} \phi_k^2 t_k}{\left(\sum_{k \geq 1} \phi_k \right)^2} D_1 + \frac{t_j \phi_j^{3/2} D_1}{\sum_{k \geq 1} \phi_k} \quad (j \geq 2) \quad (\text{AIV-47})$$

La convergence absolue de la série des ϕ_k et la majoration des temps t_k par t_1 fait que toutes les sommes mises en jeu sont convergentes, ce qui prouve simultanément l'existence de ce vecteur. Nous nous sommes en outre assurés que ces coefficients α_j^2 ainsi obtenus vérifiaient bien l'intégralité des équations (AIV-44) ci-dessus.

A l'ordre 4 en q , les équations générales sur les états propres deviennent :

$$-D_0 \lambda^2 \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_j^2 \\ \vdots \end{pmatrix} - D_0 \lambda^4 \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \alpha_j^0 \\ \vdots \end{pmatrix} = -\frac{D_1}{\phi_1} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} + \underline{A} \begin{pmatrix} \alpha_1^4 \\ \vdots \\ \alpha_j^4 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \sum_{j \geq 1} (\alpha_j^2)^2 + 2\alpha_j^0 \operatorname{Re}(\alpha_j^4) = 0 \quad (\text{AIV-48})$$

A nouveau, la simplicité de la matrice \underline{A} permettrait un calcul exact du vecteur (α_j^4) . Néanmoins, nous avons besoin pour la suite uniquement de calculer λ^4 . Nous procédons comme précédemment, par produit scalaire des membres de l'égalité de gauche avec le vecteur des (α_j^0) . Il vient :

$$-D_0 \lambda^2 \underbrace{\begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \alpha_j^0 \\ \vdots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_j^2 \\ \vdots \end{pmatrix}}_{=0} - D_0 \lambda^4 \sum_{j \geq 1} (\alpha_j^0)^2 = -\frac{D_1}{\phi_1} \alpha_1^2 \times \alpha_1^0 + \underbrace{\begin{pmatrix} \alpha_1^0 & \dots & \alpha_j^0 & \dots \end{pmatrix} \underline{A}}_{=0} \begin{pmatrix} \alpha_1^4 \\ \vdots \\ \alpha_j^4 \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (\text{AIV-49})$$

soit :

$$\lambda^4 = -\frac{D_1^2 \left(\sum_{j \geq 2} \phi_j^2 t_j \right)}{D_0^2 \left(\sum_{j \geq 1} \phi_j \right)^3} < 0 \quad (\text{AIV-50})$$

Soulignons déjà deux propriétés essentielles de cette expression de λ^4 . En premier lieu, comme précisé dans l'équation, λ^4 est strictement négatif. D'autre part, nous voyons que la valeur absolue de λ^4 est une fonction croissante de chacun des temps t_j .

Le comportement de $1/T_0(q)$ à l'ordre 4 est donné par :

$$\frac{1}{T_0(q)} = D_0 \left\{ \lambda^2 q^2 + \lambda^4 q^4 + o(q^4) \right\} \quad (\text{AIV-51})$$

Nous retrouvons donc pour la bande fondamentale un comportement localement parabolique en $q = 0$, que l'on tend, du fait que λ^4 est strictement négatif, à quitter par en dessous. La tortuosité du système se déduit de la valeur de λ^2 selon :

$$\frac{D_0}{\tau} = D_0 \lambda^2 \quad (\text{AIV-52})$$

soit :

$$\tau = \frac{1}{\lambda^2} = \frac{D_0}{D_1} \sum_{j \geq 1} \phi_j \quad (\text{AIV-53})$$

Hors problème de développement limité, la pondération $a_0(q)$ de la bande fondamentale peut être obtenue en généralisant l'expression de la pondération calculée en annexe VI pour le modèle de Coats et Smith :

$$a_0(q) = \frac{\left(\sum_{j \geq 1} \sqrt{\phi_j} \alpha_j(q) \right)^2}{\left(\sum_{j \geq 1} \phi_j \right) \left(\sum_{j \geq 1} [\alpha_j(q)]^2 \right)} \quad (\text{AIV-54})$$

Nous en déduisons finalement :

$$a_0(q) = \frac{\left(\sum_{j \geq 1} \sqrt{\phi_j} [\alpha_j^0 + q^2 \alpha_j^2 + O(q^4)] \right)^2}{\left(\sum_{j \geq 1} \phi_j \right) \left(\sum_{j \geq 1} [\alpha_j^0 + q^2 \alpha_j^2 + O(q^4)]^2 \right)} = \frac{\left(\sum_{j \geq 1} \sqrt{\phi_j} \alpha_j^0 \right)^2 + 2 \left(\sum_{j \geq 1} \sqrt{\phi_j} \alpha_j^0 \right) \overbrace{\left(\sum_{j \geq 1} \sqrt{\phi_j} \alpha_j^2 \right)}{=0} q^2 + O(q^4)}{\left(\sum_{j \geq 1} \phi_j \right) \left(\sum_{j \geq 1} [\alpha_j^0]^2 + 2 \underbrace{\left(\sum_{j \geq 1} \alpha_j^0 \alpha_j^2 \right)}_{=0} q^2 + O(q^4) \right)}$$

$= 1 + O(q^4)$

(AIV-55)

• **Développement de $D_{sup}(q)$ en $q = 0$**

De par sa définition, $D_{sup}(q)$ peut être explicité selon :

$$D_{sup}(q) = \frac{\ln 10}{q^2 T_0(q) [\ln a_0(q) + \ln 10]} \quad (\text{AIV-56})$$

Si nous introduisons dans cette expression les développements de $a_0(q)$ et $1/T_0(q)$, il vient finalement :

$$\begin{aligned} D_{sup}(q) &= \frac{\ln 10}{\left[\ln(1 + O(q^4)) + \ln 10 \right]} \frac{D_0 (\lambda^2 q^2 + \lambda^4 q^4 + o(q^4))}{q^2} \\ &= D_0 (\lambda^2 + \lambda^4 q^2 + o(q^2)) \\ &= \frac{D_0}{\tau} + \underbrace{D_0 \lambda^4 q^2}_{<0} + o(q^2) \end{aligned} \quad (\text{AIV-57})$$

$D_{sup}(q)$ tend vers la limite macroscopique D_0/τ par valeurs inférieures, CQFD. L'effet de creux est donc présent dans notre système. En outre, du fait que la valeur absolue de λ^4 est fonction croissante des temps des temps t_j , nous voyons également que cet effet est d'autant plus important que ces temps seront grands.

2.3 Modèle de Bai et Elsworth généralisé

Les équations de ce deuxième modèle sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \sum_{k \geq 2} \frac{C_k - C_1}{t_{1k}} \\ \vdots \\ \phi_j \frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + \sum_{k \neq j} \frac{C_k - C_j}{t_{jk}} \\ \vdots \end{array} \right. \quad (\text{AIV-58})$$

Nous admettons que certains temps t_j soient infinis, mais nous exigeons en revanche qu'il existe des connections -c'est à dire, des échanges de matière- directes ou indirectes entre tous les niveaux de porosité.

Nous cherchons à majorer la valeur de $D(\bar{q})$ au voisinage de $q = 0$ avec la même démarche qu'au paragraphe précédent. Une grande différence de ce qui suit par rapport à l'étude du modèle à zones parallèles est néanmoins que nous nous imposons ici de ne prendre en compte qu'un nombre N fini de niveaux de porosité.

• Développements en $q = 0$ des états propres de la bande fondamentale

Nous commençons par simplifier les notations du modèle. Nous réécrivons ainsi son système d'équations sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} \\ \vdots \\ \phi_N \frac{\partial C_N}{\partial t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & D_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} \\ \vdots \\ \frac{\partial^2 C_N}{\partial x^2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a_{1,1} & \dots & \dots & a_{1,N} \\ \vdots & & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ a_{N,1} & \dots & \dots & a_{N,N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ C_N \end{pmatrix} \quad (\text{AIV-59})$$

Les coefficients a_{jk} remplacent les notations utilisant les temps t_j . Ils vérifient de fait :

$$\begin{array}{ll} a_{jk} = a_{kj} & 1 \leq j, k \leq N \\ a_{jk} \geq 0 & j \neq k \\ a_{jj} < 0 & 1 \leq j \leq N \end{array} \quad \sum_{k=1}^N a_{jk} = 0 \quad 1 \leq j \leq N \quad (\text{AIV-60})$$

Nous cherchons à développer les états propres et les valeurs propres de la bande fondamentale de ce système en puissances de q . A cette fin, nous recherchons des développements de la même forme que pour le modèle à zones parallèles, et nous

réutilisons les mêmes notations qu'au paragraphe précédent. L'équation sur les termes du développement devient donc :

$$-D_0(\lambda^2 q^2 + \lambda^4 q^4 + \dots) \left\{ \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \alpha_N^0 \end{pmatrix} + q^2 \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} + \dots \right\} = \left\{ -q^2 \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ \phi_1 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & D_N \\ & & \phi_N \end{pmatrix} + \underline{\underline{A}} \right\} \left\{ \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \alpha_N^0 \end{pmatrix} + q^2 \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} + q^4 \begin{pmatrix} \alpha_1^4 \\ \vdots \\ \alpha_N^4 \end{pmatrix} + \dots \right\} \quad (\text{AIV-61})$$

où $\underline{\underline{A}}$ est ici la matrice symétrique suivante :

$$\underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} a_{1,1} & \dots & a_{1,N} \\ \phi_1 & \dots & \sqrt{\phi_1 \phi_N} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{N,1} & \dots & a_{N,N} \\ \sqrt{\phi_N \phi_1} & \dots & \phi_N \end{pmatrix} \quad (\text{AIV-62})$$

Nous imposons également comme précédemment la condition de normalisation :

$$\sum_{j \geq 1} (\alpha_j^0 + q^2 \alpha_j^2 + q^4 \alpha_j^4 + \dots) (\alpha_j^0 + q^2 \alpha_j^2 + q^4 \alpha_j^4 + \dots)^* = \sum_{j \geq 1} \phi_j \quad (\text{AIV-63})$$

Il vient à l'ordre 2 en q :

$$-D_0 \lambda^2 \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \alpha_N^0 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ \phi_1 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & D_N \\ & & \phi_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \alpha_N^0 \end{pmatrix} + \underline{\underline{A}} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} \quad (\text{AIV-64})$$

Dans l'hypothèse où il est possible de trouver un vecteur de coefficients α_j^2 qui vérifie cette équation ainsi que la condition de normalisation au dessus, nous obtenons à nouveau λ^2 par produit scalaire de chaque terme de l'égalité avec le vecteur des α_j^0 :

$$-D_0 \lambda^2 \sum_{j=1}^N (\alpha_j^0)^2 = - \sum_{j=1}^N \frac{D_j}{\phi_j} (\alpha_j^0)^2 + \underbrace{(\alpha_1^0 \dots \alpha_N^0)}_{=0} \underline{\underline{A}} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} \quad (\text{AIV-65})$$

soit :

$$\lambda^2 = \frac{1}{\tau} = \frac{\sum_{j=1}^N D_j}{D_0 \sum_{j=1}^N \phi_j} \quad (\text{AIV-66})$$

Un théorème d'inversibilité :

Le point délicat est cependant ici l'existence du vecteur des α_j^2 . Nous commençons par démontrer le petit théorème suivant : "la matrice \underline{A} , restreinte au sous espace de dimension $(N - 1)$ orthogonal au vecteur des α_j^0 , est inversible". A cette fin, nous nous restreignons à des vecteurs de coordonnées réelles, et nous montrons que le noyau de la matrice \underline{A} est restreint au sous espace propre de dimension 1 engendré par le vecteur des α_j^0 .

Nous procédons par l'absurde. Supposons donc qu'il existe un vecteur (α^{Q}) à coefficients réels en dehors de ce sous espace tel que :

$$\underline{A} \begin{pmatrix} \alpha^{\text{Q}} \\ \vdots \\ \alpha^{\text{Q}} \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{AIV-67})$$

Ce vecteur n'étant pas colinéaire à (α_j^0) , il est possible par combinaison linéaire de ces deux vecteurs de construire un troisième vecteur non nul (β_j) à coefficients réels dont une coordonnée au moins est nulle, et qui vérifie encore :

$$\underline{A} \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_N \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{AIV-68})$$

Nous notons E l'ensemble des indices j pour lesquels β_j est nul, et F son complémentaire dans $[1, N]$. En faisant le produit scalaire à gauche de l'égalité ci-dessus par (β_j) , nous obtenons :

$$\sum_{1 \leq j, k \leq N} \beta_j \beta_k \frac{a_{jk}}{\sqrt{\phi_j \phi_k}} = \sum_{j, k \in F} \beta_j \beta_k \frac{a_{jk}}{\sqrt{\phi_j \phi_k}} = 0 \quad (\text{AIV-69})$$

Nous montrons à présent qu'une telle égalité est en fait impossible. En utilisant la positivité des $a_{j,k}$ pour $j \neq k$ et l'inégalité classique :

$$\frac{\beta_j}{\sqrt{\phi_j}} \frac{\beta_k}{\sqrt{\phi_k}} \leq \frac{1}{2} \left(\frac{\beta_j^2}{\phi_j} + \frac{\beta_k^2}{\phi_k} \right) \quad (\text{AIV-70})$$

il vient :

$$\sum_{j, k \in F} \beta_j \beta_k \frac{a_{jk}}{\sqrt{\phi_j \phi_k}} = \sum_{j, k \in F, j \neq k} \beta_j \beta_k \frac{a_{jk}}{\sqrt{\phi_j \phi_k}} + \sum_{j \in F} \beta_j^2 \frac{a_{jj}}{\phi_j} \leq \frac{1}{2} \sum_{j, k \in F, j \neq k} a_{jk} \left(\frac{\beta_j^2}{\phi_j} + \frac{\beta_k^2}{\phi_k} \right) + \sum_{j \in F} \beta_j^2 \frac{a_{jj}}{\phi_j} \quad (\text{AIV-71})$$

En jouant de la symétrie de la matrice des $a_{j,k}$, nous obtenons :

$$\sum_{j, k \in F} \beta_j \beta_k \frac{a_{jk}}{\sqrt{\phi_j \phi_k}} \leq \sum_{j, k \in F} a_{jk} \frac{\beta_j^2}{\phi_j} \quad (\text{AIV-72})$$

Or, la somme des $a_{j,k}$ à j fixé est nulle. Ainsi :

$$\sum_{j,k \in F} a_{jk} \frac{\beta_j^2}{\phi_j} = - \sum_{j \in F, k \in E} a_{jk} \frac{\beta_j^2}{\phi_j} \quad (\text{AIV-73})$$

Tous les termes de la somme de droite sont positifs ou nuls. De plus, étant donné que nous avons supposé que tous les niveaux de porosité étaient reliés directement ou indirectement, il existe nécessairement une connexion entre un niveau de porosité dont l'indice est dans E , et un niveau de porosité dont l'indice est dans F . Autrement dit, il existe deux indices $j_0 \in F$ et $k_0 \in E$ tels que a_{j_0, k_0} soit non nul. Il vient donc finalement :

$$\sum_{j,k \in F} \beta_j \beta_k \frac{a_{jk}}{\sqrt{\phi_j \phi_k}} \leq -a_{j_0 k_0} \frac{\beta_{j_0}^2}{\phi_{j_0}} < 0 \quad (\text{AIV-74})$$

Cette inégalité contredit l'égalité (AIV-69) ci-dessus, CQFD.

Le noyau de la matrice $\underline{\underline{A}}$ est donc réduit au sous espace engendré par (α_j^0) . Comme en outre, la matrice $\underline{\underline{A}}$ est symétrique et de dimension finie, alors elle est inversible sur le sous espace orthogonal à son noyau, ce qui établit le théorème annoncé.

Suite des calculs

Nous cherchons donc à montrer l'existence d'un vecteur (α_j^2) tel que :

$$\underline{\underline{A}} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} = \underline{X} \quad \text{avec} \quad \underline{X} = \begin{pmatrix} \frac{D_1}{\phi_1} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{D_N}{\phi_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \alpha_N^0 \end{pmatrix} - D_0 \lambda^2 \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \alpha_N^0 \end{pmatrix} \quad (\text{AIV-75})$$

Si nous revenons à la manière dont nous avons calculé la valeur de λ^2 , nous voyons immédiatement que le vecteur \underline{X} est un vecteur à coefficients réels orthogonal à (α_j^0) . Le théorème sur la matrice $\underline{\underline{A}}$ s'applique, et nous dit alors que \underline{X} possède un unique antécédent à coefficients réels dans le sous espace perpendiculaire à (α_j^0) : l'existence de (α_j^2) est démontrée.

Passons à présent aux équations obtenues à l'ordre 4 en q :

$$-D_0 \lambda^2 \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} - D_0 \lambda^4 \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \alpha_N^0 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{D_1}{\phi_1} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{D_N}{\phi_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} + \underline{\underline{A}} \begin{pmatrix} \alpha_1^4 \\ \vdots \\ \alpha_N^4 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \sum_{1 \leq j \leq N} (\alpha_j^2)^2 + 2\alpha_j^0 \text{Re}(\alpha_j^4) = 0 \quad (\text{AIV-76})$$

Dans l'hypothèse où le vecteur (α_j^4) existe, λ^4 peut se calculer par produit scalaire de l'égalité de gauche avec le vecteur (α_j^0) .

Il vient :

$$-D_0\lambda^2 \underbrace{\begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \alpha_N^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix}}_{=0} - D_0\lambda^4 \sum_{1 \leq j \leq N} (\alpha_j^0)^2 = -\begin{pmatrix} \alpha_1^0 & \dots & \alpha_N^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{D_1}{\phi_1} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{D_N}{\phi_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} + \underbrace{\begin{pmatrix} \alpha_1^0 & \dots & \alpha_N^0 \end{pmatrix} \underline{A}}_{=0} \begin{pmatrix} \alpha_1^4 \\ \vdots \\ \alpha_N^4 \end{pmatrix} \quad (\text{AIV-77})$$

soit :

$$\lambda^4 = \frac{1}{D_0 \sum_{1 \leq j \leq N} \phi_j} \begin{pmatrix} \alpha_1^0 & \dots & \alpha_N^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{D_1}{\phi_1} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{D_N}{\phi_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} \quad (\text{AIV-78})$$

Déterminons le signe de λ^4 . En premier lieu, en transposant l'équation (AIV-75), nous obtenons :

$$\begin{pmatrix} \alpha_1^0 & \dots & \alpha_N^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{D_1}{\phi_1} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{D_N}{\phi_N} \end{pmatrix} = \underline{X}^t + D_0\lambda^2 \begin{pmatrix} \alpha_1^0 & \dots & \alpha_N^0 \end{pmatrix} \quad (\text{AIV-79})$$

Il vient ainsi :

$$\begin{pmatrix} \alpha_1^0 & \dots & \alpha_N^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{D_1}{\phi_1} & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \frac{D_N}{\phi_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} = \underline{X}^t \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} + \underbrace{D_0\lambda^2 \begin{pmatrix} \alpha_1^0 & \dots & \alpha_N^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix}}_{=0} \quad (\text{AIV-80})$$

Ensuite, en nous inspirant de la démonstration ci-dessus du théorème sur la matrice \underline{A} , on établit aisément :

$$\underline{X}^t \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1^2 & \dots & \alpha_N^2 \end{pmatrix} \underline{A} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} = \sum_{1 \leq j, k \leq N} \alpha_j^2 \alpha_k^2 \frac{a_{jk}}{\sqrt{\phi_j \phi_k}} \leq \sum_{1 \leq j, k \leq N} \frac{(\alpha_j^2)^2}{\phi_j} a_{jk} = 0 \quad (\text{AIV-81})$$

Nous en déduisons en premier lieu que :

$$\lambda^4 = \frac{1}{D_0 \sum_{1 \leq j \leq N} \phi_j} \underline{X}^t \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} \leq 0 \quad (\text{AIV-82})$$

D'autre part, étant donné que (α_j^2) appartient au sous-espace orthogonal à (α_j^0) , et que \underline{A} est symétrique et inversible sur ce sous espace, alors λ^4 n'est nul que si (α_j^2) lui-même est nul, c'est à dire si \underline{X} est nul.

Ceci n'arrive que quand :

$$\begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ \phi_1 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & D_N \\ 0 & 0 & \phi_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \alpha_N^0 \end{pmatrix} - D_0 \lambda^2 \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \alpha_N^0 \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{AIV-83})$$

c'est à dire quand :

$$\frac{D_1}{\phi_1} = \dots = \frac{D_N}{\phi_N} = D_0 \lambda^2 \quad (\text{AIV-84})$$

Afin de valider ce calcul de λ^4 , il ne nous reste plus qu'à justifier l'existence du vecteur (α_j^4) . Nous recherchons (α_j^4) sous la forme :

$$\begin{pmatrix} \alpha_1^4 \\ \vdots \\ \vdots \\ \alpha_N^4 \end{pmatrix} = \underline{Y} + \theta \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \alpha_N^0 \end{pmatrix} \quad (\text{AIV-85})$$

où \underline{Y} est un vecteur orthogonal à (α_j^0) à valeurs réelles, et où θ est un nombre réel. Par substitution dans les équations à satisfaire, il vient :

$$-D_0 \lambda^2 \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} - D_0 \lambda^4 \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \alpha_N^0 \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ \phi_1 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & D_N \\ 0 & 0 & \phi_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} + \underline{AY} \quad \text{et} \quad \sum_{1 \leq j \leq N} (\alpha_j^2)^2 + 2\theta \sum_{1 \leq j \leq N} (\alpha_j^0)^2 = 0 \quad (\text{AIV-86})$$

soit :

$$\underline{AY} = \underbrace{-D_0 \lambda^2 \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix}}_{\text{orthogonal à } (\alpha_j^0)} - \underbrace{D_0 \lambda^4 \begin{pmatrix} \alpha_1^0 \\ \vdots \\ \vdots \\ \alpha_N^0 \end{pmatrix}}_{\text{orthogonal à } (\alpha_j^0) \text{ par définition de } \lambda^4} + \begin{pmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ \phi_1 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & D_N \\ 0 & 0 & \phi_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1^2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \alpha_N^2 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \theta = -\frac{1}{2} \frac{\sum_{1 \leq j \leq N} (\alpha_j^2)^2}{\sum_{1 \leq j \leq N} (\alpha_j^0)^2} \quad (\text{AIV-87})$$

\underline{Y} apparaît donc comme l'antécédent par \underline{A} d'un vecteur orthogonal à (α_j^0) : les propriétés démontrées sur \underline{A} nous confirment alors que \underline{Y} existe. θ vient quant à lui d'être trouvé explicitement. Par conséquent, (α_j^4) existe, et le calcul de λ^4 est validé.

• Développement de $D_{sup}(q)$ en $q = 0$

Si les rapports D_j / ϕ_j ne sont pas tous identiques, nous nous retrouvons dans la même situation que pour le modèle à zones parallèles. Le comportement de $1/T_0(q)$ à l'ordre 4 est donné par :

$$\frac{1}{T_0(q)} = D_0 \left\{ \lambda^2 q^2 + \lambda^4 q^4 + o(q^4) \right\} \quad (\text{AIV-88})$$

où λ^4 est strictement négatif, et du fait que (α_j^2) est orthogonal à (α_j^0) , nous avons :

$$a_0(q) = \frac{\left(\sum_{j \geq 1} \sqrt{\phi_j} [\alpha_j^0 + q^2 \alpha_j^2 + o(q^4)] \right)^2}{\left(\sum_{j \geq 1} \phi_j \right) \left(\sum_{j \geq 1} [\alpha_j^0 + q^2 \alpha_j^2 + o(q^4)]^2 \right)} = \frac{\left(\sum_{j \geq 1} \sqrt{\phi_j} \alpha_j^0 \right)^2 + 2 \left(\sum_{j \geq 1} \sqrt{\phi_j} \alpha_j^0 \right) \overbrace{\left(\sum_{j \geq 1} \sqrt{\phi_j} \alpha_j^2 \right)}{=0} q^2 + o(q^4)}{\left(\sum_{j \geq 1} \phi_j \right) \left(\sum_{j \geq 1} [\alpha_j^0]^2 + 2 \underbrace{\left(\sum_{j \geq 1} \alpha_j^0 \alpha_j^2 \right)}_{=0} q^2 + o(q^4) \right)}$$

(AIV-89)

$D_{sup}(q)$ tend donc à nouveau vers la limite macroscopique D_0 / τ par valeurs inférieures, ce qui montre que l'effet de creux est présent dans notre système.

En revanche, si les rapports D_j / ϕ_j sont tous identiques, on obtient sans peine que les états propres de la bande fondamentale et leurs valeurs propres sont donnés par la formule -cette fois-ci exacte- :

$$\varphi_q(x) = e^{iqx} \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad D_0 \lambda_q = \frac{D_1}{\phi_1} q^2 = \dots = \frac{D_N}{\phi_N} q^2 \quad (\text{AIV-90})$$

Dans ce cas $a_0(q) = 1$, et la bande fondamentale est la seule bande de poids non-nul dans la figure de dispersion. Nous en déduisons alors que pour tout q :

$$D(q) = \frac{D_1}{\phi_1} = \dots = \frac{D_N}{\phi_N} \quad (\text{AIV-91})$$

$D(q)$ garde donc une valeur constante, et l'effet de creux est absent.

ANNEXE V

Compléments du chapitre V

- **Transport diffusif des ions en solution**
- **Chimie et détection des ions iodures**

1. Transport en milieu électrolytique

Nous donnons ici des éléments théoriques sur le transport des ions dans les solutions aqueuses, éléments sur lesquels nous nous sommes grandement appuyés pour régler nos conditions expérimentales au Chapitre V.

1.1 Définitions et rappels

Considérons une solution aqueuse constituée d'eau et d'ions à l'état dilué. Nous la regardons comme un mélange à $N + 1$ constituants, à savoir, N espèces d'ions différents, auxquels se rajoute l'eau elle-même. Nous nous plaçons dans le référentiel de Fick (voir Annexe I-B). Nous supposons la solution immobile dans un récipient lui-même immobile, de sorte que ce référentiel n'est autre que le référentiel du laboratoire. Comme en Annexe I-B, nous notons :

n_i la concentration locale de l'espèce i en un point donné de la solution, exprimée en nombre de molécules ou d'ions par unité de volume

\vec{J}_i la densité de flux de diffusion de l'espèce i dans le référentiel de Fick, en nombre de particules par unité de surface et de temps

μ_i le potentiel électrochimique local de l'espèce i

z_i la charge de l'espèce i (exprimée en nombre de charge élémentaire positive $e = +1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$). Cette charge est nulle pour les molécules d'eau.

Nous supposons également que nous sommes en présence d'électrolytes forts non-réactifs. Cette hypothèse est importante car elle seule garantit que la quantité totale en solution d'un ion donné se conserve au cours du temps.

Dans ce contexte, les équations 'thermodynamiques' du transport par diffusion données en Annexe I-B sont encore valables, et il est à nouveau possible d'écrire en conditions isobares, isothermes et non-pesantes -nous avons vu en Annexe I-B que les expériences de paillasse peuvent être assimilées à de telles conditions- :

$$\vec{J}_i = - \sum_{j=1}^N L_{ij} (\vec{\nabla} \mu_j)_{P,T} \quad (\text{AV-1})$$

L'eau est ici l'élément éliminé des équations de transport (cf. Annexe I-B). Ces relations flux-affinités sont donc uniquement écrites pour les flux et les gradients de potentiel à pression et température constante relatifs aux ions. Les L_{ij} sont des coefficients de transport phénoménologiques -supposés scalaires- issus de la théorie de la réponse linéaire qui, du fait de l'hypothèse de dilution, peuvent être assimilés aux coefficients L_{ij}^w de l'Annexe I-B.

L'hypothèse de dilution nous autorise en outre, en vertu du principe qu'aucune cause physique ne peut engendrer un flux chez une espèce absente du mélange, à approximer :

$$L_{ij} = 0 \quad i \neq j \quad (\text{AV-2})$$

Enfin, il est de tradition de réexprimer les coefficients diagonaux L_{ii} en fonction des mobilités de dérive ioniques, que nous notons ici μ_{Di} , selon :

$$L_{ii} = \frac{n_i \mu_{Di}}{z_i e} \quad (\text{AV-3})$$

Le principal intérêt de procéder ainsi est que, comparativement aux L_{ii} , il est observé que les mobilités dépendent peu de la concentration des différentes espèces en présence. Nous travaillerons donc avec les lois de transport suivantes :

$$\vec{J}_i = -\frac{n_i \mu_{Di}}{z_i e} (\vec{\nabla} \mu_i)_{P,T} \quad 1 \leq i \leq N \quad (\text{AV-4})$$

Le caractère conservatif de la quantité de chaque espèce nous permettra en outre d'écrire :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\text{div}(\vec{J}_i) \quad 1 \leq i \leq N \quad (\text{AV-5})$$

1.2 Rôle des interactions électrostatique entre ions

La caractéristique principale des ions est qu'il s'agit de particules chargées. Ces charges créent des champs électriques autour d'elles, et subissent réciproquement le champ de leurs voisines. Les ions développent ainsi entre eux des interactions à distance qui peuvent influencer sur leurs propriétés thermodynamiques autant que sur leurs propriétés de transport (Hill, 1960, Atkins, 1982).

Une grandeur importante permettant de quantifier ces effets est la force ionique de la solution :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N n_i z_i^2 \quad (\text{AV-6})$$

Les principales conséquences des interactions entre ions sont :

- En premier lieu, l'**électroneutralité** de la solution, à savoir qu'en tout point 'macroscopique' de celle-ci :

$$\sum_{i=1}^N n_i z_i = 0 \quad (\text{AV-7})$$

Cette condition est extrêmement contraignante, et fait en particulier que, contrairement au cas de particules non chargées, les flux des espèces ioniques ne sont plus indépendants les uns des autres, et vérifient :

$$\sum_{i=1}^N z_i \text{div} \vec{J}_i = 0 \quad (\text{AV-8})$$

Notons cependant que cette électroneutralité n'est qu'une tendance, et qu'il reste possible, lorsque le système est sollicité de manière dynamique, ou lors d'un processus de transport, que des déséquilibres de charge très locaux apparaissent en solution.

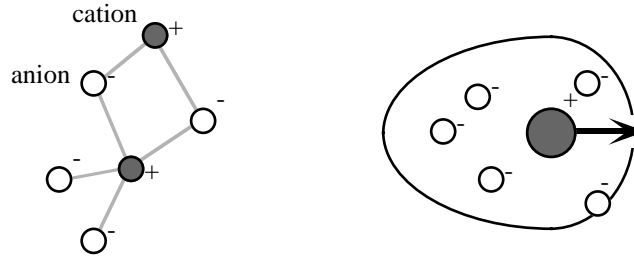


Figure AV-1 : Organisation des ions en solution, selon Debye et Hückel. A gauche: situation statique : chaque ion s'entoure préférentiellement d'ions de charges opposées. A droite : situation dynamique. Le cation en mouvement laisse derrière lui une 'trainée de charges négatives' qui le freine. Dessins inspirés de Atkins (1982).

• Une **structuration de la répartition des ions dans l'espace**, où chaque ion 'préfère' avoir comme premiers voisins des ions de charge opposée. Il en résulte par rapport à des particules qui ne seraient pas chargées une modification de l'expression du potentiel électrochimique selon :

$$\mu_i = Cste + k_B T \ln(\gamma_i n_i) + z_i e V \quad (\text{AV-9})$$

Nous rappelons que k_B est la constante de Boltzmann, et T la température en Kelvins. μ_i est exprimé en Joules par particule.

Du fait de la charge des ions, il apparaît en premier lieu un terme où intervient le potentiel électrique 'macroscopique local' V de la solution. Il apparaît également un terme sans dimension γ_i , dit coefficient d'activité, qui est essentiellement fonction de la nature de l'ion et de la force ionique, et qui tend vers 1 aux faibles concentrations. La théorie de Debye-Hückel (1923) en propose une expression dans la limite des faibles forces ioniques selon :

$$\ln \gamma_i = -\frac{z_i^2 e^2 \kappa}{8 \pi \epsilon_0 \epsilon_r} \quad \text{avec} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2 I e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}} \quad (\text{AV-10})$$

Ci-dessus, ϵ_0 est la permittivité du vide, et ϵ_r la permittivité relative du solvant (pour l'eau $\epsilon_r = 78.5$ à $25^\circ C$). κ est homogène à l'inverse d'une longueur. $1/\kappa$ est dite 'longueur d'écrantage de Debye-Hückel', et représente dans la solution une longueur de corrélation pour l'organisation des ions.

• Une **diminution des mobilités** μ_{D_i} des ions, également engendrée par leur organisation. μ_{D_i} est essentiellement sensible à la force ionique de la solution. La théorie de Debye-Hückel-Onsager (Atkins, 1982) propose dans la limite des faibles forces ioniques l'expression suivante :

$$\mu_{D_i} = \mu_{D_i}^0 - (a + b \mu_{D_i}^0) \sqrt{I} \quad (\text{AV-11})$$

où a et b sont des constantes qui ne dépendent que de la nature des ions et du solvant. Cette correction de force ionique est aussi dite 'correction de Kohlrausch'.

En solution aqueuse, les effets de force ionique commencent à être mesurables dès que les molarités en sels dépassent 10^{-3} mol/l .

1.3 Conséquences sur le transport des ions

Écrivons complètement les équations de transport pour notre solution. Si nous prenons en compte l'expression (AV-9) des potentiels électrochimiques, nous obtenons l'équation de Nernst-Planck :

$$\vec{J}_i = -\frac{n_i \mu_{D_i}(I)}{z_i e} \left\{ k_B T \frac{1}{n_i} \vec{\nabla} n_i + k_B T \frac{1}{\gamma_i} \vec{\nabla} \gamma_i - e z_i \vec{E} \right\} \quad 1 \leq i \leq N \quad (\text{AV-12})$$

Il apparaît à droite un champ électrique \vec{E} destiné à rendre compte d'éventuels déséquilibres de charge locaux. Son principal effet est de faire respecter 'de force' la condition d'électroneutralité (Koryta et Dvorak, 1987). En supposant qu'aucun courant électrique macroscopique n'apparaît dans l'échantillon (ce qui n'a pas de raison d'être dans le cas d'un transport par diffusion 'pure'), nous pouvons transposer la condition d'électroneutralité sur les \vec{J}_i en une condition -plus forte- de courant électrique nul :

$$\sum_{i=1}^N z_i \vec{J}_i = 0 \quad (\text{AV-13})$$

Il vient ainsi :

$$\vec{E} = \frac{1}{\sum_i \mu_{D_i}(I) n_i z_i} \frac{k_B T}{e} \sum_i n_i \mu_{D_i}(I) \left(\frac{\vec{\nabla} n_i}{n_i} + \frac{\vec{\nabla} \gamma_i}{\gamma_i} \right) \quad (\text{AV-14})$$

d'où finalement :

$$\vec{J}_i = -n_i \frac{\mu_{D_i}(I)}{z_i e} \left\{ k_B T \left(\frac{\vec{\nabla} n_i}{n_i} + \frac{\vec{\nabla} \gamma_i}{\gamma_i} \right) - \frac{z_i k_B T}{\sum_{1 \leq j \leq N} \mu_{D_j}(I) n_j z_j} \sum_{1 \leq j \leq N} \mu_{D_j}(I) \left(\vec{\nabla} n_j + n_j \frac{\vec{\nabla} \gamma_j}{\gamma_j} \right) \right\} \quad 1 \leq i \leq N \quad (\text{AV-15})$$

Sans chercher à poursuivre plus avant les calculs, nous voyons d'emblée, du seul fait de la présence des concentrations n_j sous le trait de fraction, que nous obtenons un système d'équations non linéaires couplées. En général, la diffusion des ions en solution ne peut donc jamais se ramener à une situation où chaque espèce diffuse de manière indépendante des autres selon une loi de Fick linéaire qui lui est propre.

1.4 Restaurer une loi de Fick linéaire

Il peut être nécessaire, en particulier lorsque l'on souhaite -comme nous- étudier des écarts à la loi de Fick macroscopique dans des milieux poreux, de faire en sorte de réobtenir, ne serait-ce que pour un seul ion, une loi de Fick linéaire en solution. Nous avons adopté la stratégie suivante. Nous introduisons en solution, en plus des espèces pertinentes pour l'expérience de diffusion (c'est à dire, le traceur et éventuellement son contre-ion), une concentration très supérieure d'autres espèces ioniques. Nous faisons en

sorte que cette concentration soit homogène, de sorte à ce qu'elle fixe pour toute la durée de l'expérience la force ionique en chaque point de la solution. L'important est en fait surtout que cette force ionique ne dépendent pratiquement plus de la concentration locale de traceur, et donc, du processus de diffusion lui-même.

Dans ces conditions, les mobilités $\mu_{D_i}(I)$ et les coefficients d'activité $\gamma_i(I)$ peuvent être regardés comme des constantes. Il vient ainsi :

$$\bar{J}_i = -\mu_{D_i} \frac{k_B T}{z_i e} \bar{\nabla} n_i + \frac{n_i \mu_{D_i}}{\sum_{1 \leq j \leq N} n_j \mu_{D_j} z_j} \sum_{1 \leq j \leq N} \mu_{D_j} \frac{k_B T}{e} \bar{\nabla} n_j \quad 1 \leq i \leq N \quad (\text{AV-16})$$

Deux cas de figure extrêmes se présentent alors.

I - Soit l'espèce i est une espèce minoritaire en solution. Dans l'expression ci-dessus, on peut considérer la fraction comme très petite devant 1. Nous obtenons :

$$\bar{J}_i \approx -\mu_{D_i} \frac{k_B T}{z_i e} \bar{\nabla} n_i \quad (\text{AV-17})$$

L'espèce diffuse donc de manière indépendante en suivant une loi de Fick linéaire. Le coefficient de diffusion associé est donné par la relation d'Einstein (Atkins, 1982) :

$$D_i = \mu_{D_i} \frac{k_B T}{z_i e} \quad (\text{AV-18})$$

Sa stabilité est tributaire de la stabilité de la force ionique. Un corollaire de ce résultat est que la présence d'espèces chargées et chimiquement neutres fortement concentrées tend à rendre négligeable le champ électrique \vec{E} induit par la diffusion (Koryta et Dvorak, 1987).

II - Soit l'espèce i est une des espèces qui fixent la force ionique. Dans ce cas la fraction peut être considérée comme constante à travers la solution. Sa valeur est de l'ordre de 1 et nous la notons A_i . Il vient :

$$\bar{J}_i = -\mu_{D_i} (1 - A_i z_i) \frac{k_B T}{z_i e} \bar{\nabla} n_i + \sum_{j \neq i} \mu_{D_j} A_i \frac{k_B T}{e} \bar{\nabla} n_j \quad (\text{AV-19})$$

Le flux de matière chez l'espèce i est donc induit, de manière équilibrée, par les gradients de concentrations de tous les ions. Ici, ce flux sert essentiellement à corriger les écarts à l'électroneutralité créés par la diffusion des autres espèces. En cours d'expérience, il restera donc du même ordre de grandeur que le flux de diffusion de l'espèce 'traceur'. Étant donné que nous ferons en sorte que ce traceur soit minoritaire en solution, le flux \bar{J}_i ne sera donc jamais de nature à remettre quantitativement en cause l'uniformité de la concentration n_i , et donc à terme, celle de la force ionique.

Le fait d'imposer initialement dans la solution un fond continu d'espèces ioniques concentrées permet ainsi de retrouver de manière durable au cours de l'expérience une loi de Fick linéaire à coefficient de diffusion constant chez les espèces les plus diluées, nous autorisant ainsi à utiliser ces dernières comme traceurs.

2. Mise en oeuvre et détection du traceur

2.1 Composition des solutions - rappels

Nous rappelons que c'est l'ion iodure que nous utilisons comme traceur dans nos expériences, et que la composition typique de nos solutions est :

$$\left\{ \begin{array}{l} [K^+] \approx [NO_3^-] \approx 2 \text{ molal} \\ [I^-] < 0.1 \text{ M} \end{array} \right.$$

Les produits utilisés sont les suivants :

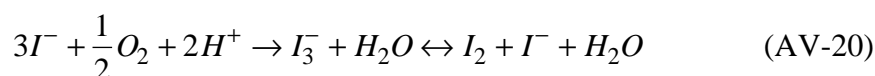
"Potassium iodide", puriss. p.a. ACS $\geq 99.5\%$ (AT), ref 60400, Fluka

"Potassium nitrate", puriss. p.a. ACS $\geq 99\%$ (T), ref 60419, Fluka

2.2 Chimie de l'ion iodure

2.2.1 Une espèce vulnérable

Une difficulté potentielle de travailler avec l'ion iodure est sa propension à s'oxyder. Il peut en premier lieu réagir avec l'oxygène dissout dans l'eau (Sigalla et Herbo, 1957, Cantrel et al., 1998) selon :

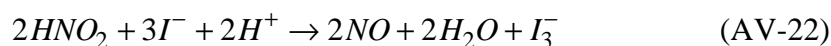


La cinétique de réaction dans l'eau pure est la suivante :

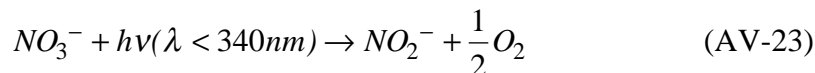
$$\frac{d[I_3^-]}{dt} = k[O_2][I^-][H^+] \quad k = 8.10^{-3} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ min}^{-1} \text{ à } 25^\circ \text{C} \quad (\text{AV-21})$$

A première vue, étant donné que la solubilité de l'oxygène atmosphérique est de l'ordre de $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (Weast, 1971) et que le pH de notre eau distillée était proche de 4-5, cette cinétique nous donne un temps caractéristique de 'disparition' des iodures de l'ordre de 100 à 1000 ans, ce qui pourrait faire paraître cette réaction comme négligeable à notre échelle. Pourtant, elle peut par ailleurs être catalysée et considérablement accélérée par les ions Cu^{2+} et les nitrites, activée par la lumière en même temps qu'induite par de nombreux oxydants dont les ions ferriques Fe^{3+} (Sigalla et Herbo, 1957). Certains auteurs, cherchant à effectuer des mesures fines de concentrations d'ions I^- en solution aqueuse, se sont ainsi déjà dit gênés par cette réaction (Kontoyannakos et al., 1976, Loginova et Bazilyanskaya, 1995).

Les ions I^- peuvent également être oxydés directement par les nitrites NO_2^- selon (Kimura et al., 1993) :



Cette réaction est très rapide en milieu acide, et est utilisée comme technique de titrage de NO_2^- (Villars, 1927, Torro et al., 1998). Or, cette espèce est susceptible d'être trouvée à l'état d'impureté dans le nitrate de potassium qui nous sert à fixer la force ionique, ou même être créée en solution par photolyse des nitrates par des rayonnements UV selon (Villars, 1927, Zafiriou et True, 1979, Spokes et Liss, 1996) :



L'ion iodure forme enfin des complexes stables avec quelques ions métalliques pouvant toujours se trouver en solution à l'état de trace : Bi^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} .

2.2.2 Quelques remèdes

Quelques moyens chimiques simples existent qui permettent d'éliminer bon nombre des problèmes ci-dessus, évitant ainsi de travailler dans le noir et en boîte à gants.

Face aux problèmes d'oxydation, Kontoyannakos et al. (1976) et Loginova et Bazilyanskaya (1995) suggèrent de rajouter en solution de l'acide ascorbique. Cette molécule est en effet connue pour ses propriétés antioxydantes. Elle est en particulier un réducteur très efficace de l'iode I_2 et I_3^- en I^- en milieu acide ou neutre (Haworth, 1933, Haworth et Hirst, 1939). L'acide ascorbique offre donc un moyen, non d'empêcher l'oxydation des iodures, mais de les restaurer sitôt qu'ils subissent une attaque.

La présence éventuelle d'ions métalliques (en particulier les divalents et les trivalents) peut quant à elle être considérablement réduite par addition préalable dans la solution d'un agent complexant (EDTA par exemple). L'EDTA est en outre lui-même reconnu comme un agent stabilisant de l'acide ascorbique en milieu aqueux (Auer et al., 1998).

2.3 Détection par électrode spécifique

2.3.1 Principe

Nous utilisons pour mesurer les concentrations en iodures une électrode spécifique combinée "9653 ionplus™ Series iodide electrode" de marque Orion. Son élément 'actif' vis à vis des ions I^- est une pastille vraisemblablement en $AgI - Ag_2S$ (Kontoyannakos et al., 1976). Lorsque cette pastille est mise en contact avec une solution contenant des ions I^- , il se développe entre elle et la solution une différence de potentiel électrique obéissant à la loi de Nernst :

$$\Delta V = Cste + \frac{k_B T}{e} \ln(\gamma_{I^-} [I^-]) \quad (AV-24)$$

Dans le dispositif, ce n'est pas directement cette tension qui est mesurée, mais la différence de potentiel entre la pastille et une électrode de référence. Tout étant fait par ailleurs pour que la différence de potentiel entre l'électrode de référence et la solution soit très peu sensible à la composition de celle-ci, la tension mesurée vérifie elle-même la loi de Nernst vis à vis de la concentration en iodures.

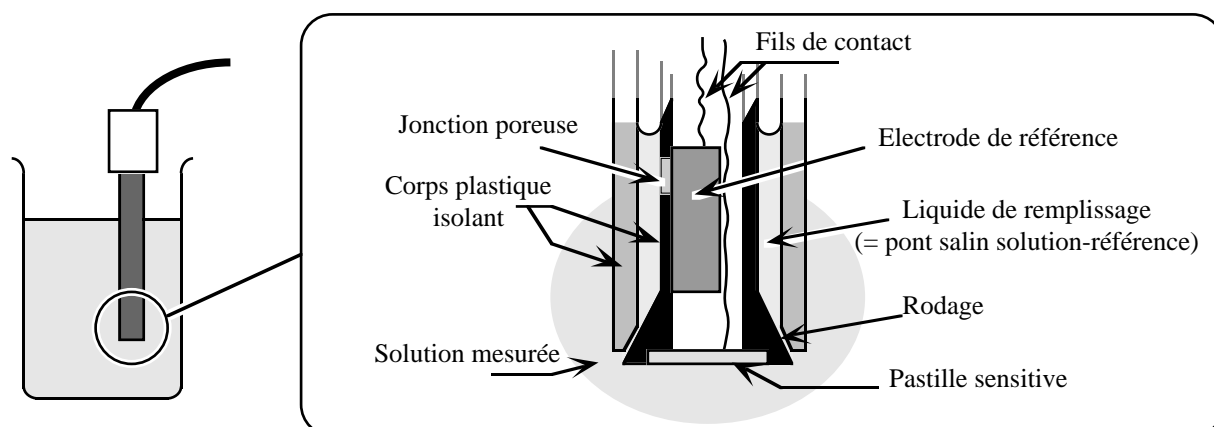


Figure AV-2 : Schéma de principe de l'électrode spécifique combinée. A gauche : l'électrode en utilisation normale dans une solution aqueuse. A droite : zoom et vue intérieure de la zone active de l'électrode.

Le fait d'intégrer la pastille active et l'électrode de référence dans un même corps d'électrode permet aux deux d'avoir en permanence la même température que l'échantillon, et ainsi de gagner en précision de mesure.

Une autre particularité de cette électrode est que la solution de remplissage (probablement une solution de KNO_3 1M) doit en permanence s'écouler au niveau du rodage entre les deux corps en plastique afin d'assurer la stabilité du potentiel de référence. Nous avons mesuré le flux à moins de 1cc par jour.

2.3.2 Calibration et reproductibilité des mesures

Traditionnellement, il est conseillé d'agiter la solution pendant la mesure. Pour une utilisation 'normale' de l'électrode, où celle-ci, initialement stockée dans l'eau distillée, est séchée, puis introduite dans la solution à mesurer, le constructeur annonce pour la tension un temps de stabilisation de l'ordre de 2 à 5 mn, en même temps qu'une bonne fiabilité des mesures dans la gamme $10^{-7} M \leq [I^-] \leq 10^{-1} M$. Néanmoins, dans notre expérience l'électrode sera pratiquement plaquée contre l'échantillon poreux, et nous n'aurons pas la place de procéder à la moindre agitation.

Nous avons donc caractérisé le comportement de l'électrode dans les conditions peu académiques où la solution est 'stagnante'.

Les courbes ci-après sont des exemples d'évolution de la tension délivrée par l'électrode lorsque celle-ci, initialement stockée dans l'eau distillée, est séchée puis introduite en solution.

En dessous de $10^{-6} M$, l'électrode n'est parfois toujours pas stabilisée au bout d'une heure. En revanche, à partir de $10^{-6} M$, les temps caractéristiques de réponse sont de l'ordre de 100 à 200 secondes, et au delà de 10 mn, le potentiel devient presque constant avec des fluctuations inférieures à 0.5 mV. Nous trouvons donc des cinétiques légèrement plus lentes que celles indiquées par le constructeur en solution agitée.

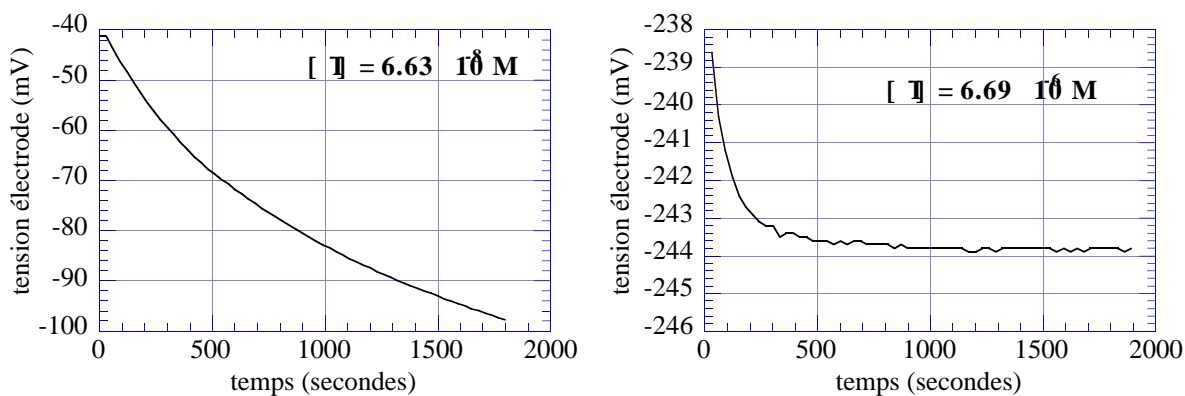


Figure AV-3 : Cinétique de réponse de l'électrode spécifique en conditions stagnantes. Solutions de KI dans KNO_3 2 molal. Mesures effectuées en bain thermostaté à $20^\circ C$.

Pour les calibrations, nous avons préparé des solutions étalons dans KNO_3 2 molal avec des concentrations en KI distribuées entre $2 \cdot 10^{-7}$ et $2 \cdot 10^{-2} M$. Nous avons procédé par dilutions successives à partir de la solution la plus concentrée. Les quantités de sels et de liquides étaient déterminées exclusivement par pesée sur balance de précision. Les produits 'secs' étaient stockés en permanence sous vide primaire en enceinte hermétique en présence de P_2O_5 (un puissant dessiccant), afin d'éviter toute erreur de pesée due à une prise d'humidité. Nous avons ainsi pu avoir une connaissance des concentrations 'théoriques' dans nos solutions de l'ordre du ‰. Nos solutions ont toujours été stockées à l'obscurité dans des flacons étanches en polyéthylène. Aucune précaution particulière n'a cependant été prise pendant les expériences elles même.

Deux types de calibrations ont été faites : des calibrations avec KNO_3 et KI 'seuls', et des calibrations où ces mêmes solutions ont été additionnées d'acide ascorbique (L-(+)-Ascorbic acid 99%, ref 105021000, Acros) et d'EDTA ("Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate", ref 10,631-3, Aldrich-Chemie), afin de détecter d'éventuels problèmes d'oxydation et/ou de complexation des iodures.

Pour juger de la reproductibilité des mesures, nous avons fabriqué un jeu complet de solutions de chaque type, et avons procédé 5 jours de suite à des calibrations de l'électrode en conservant les mêmes solutions. Les solutions sans ascorbate ni EDTA ont été mesurées quotidiennement une première semaine, et les solutions avec ascorbate et EDTA la semaine suivante. Les 10 courbes de calibrations sont portées sur les figures ci-après.

Quelque soit la composition des solutions, la réponse de l'électrode apparaît linéaire avec le logarithme de la concentration en I^- dans le domaine $10^{-5} M \leq [I^-] \leq 2 \cdot 10^{-2} M$. La pente trouvée est d'environ $58.7 mV$ par décade, ce qui est très proche de la valeur théorique de 58.2 que l'on peut calculer à $20^\circ C$. Dans ce même domaine linéaire de réponse, la reproductibilité absolue des mesures sur 2 semaines est globalement de $\pm 0.7 mV$, ce qui correspond vis à vis de la détermination d'une concentration à l'aide de l'électrode à une erreur relative de $\pm 3\%$.

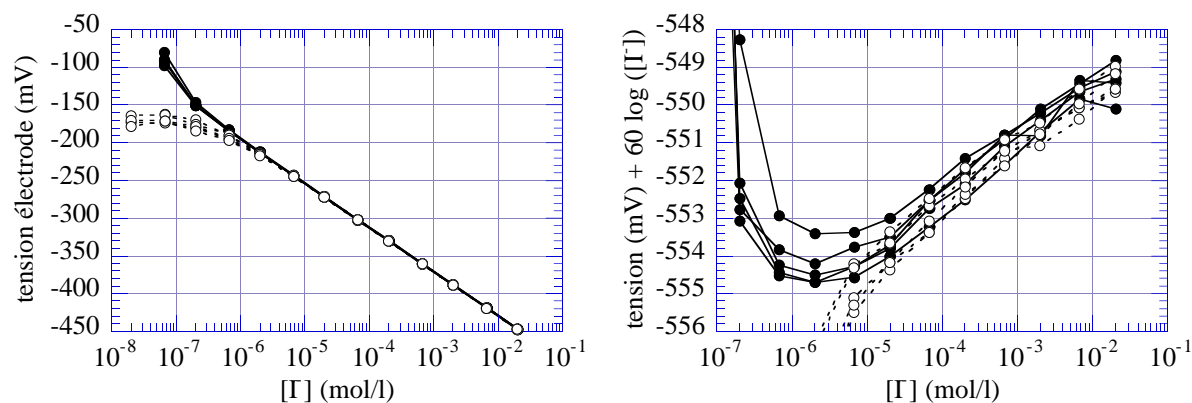


Figure AV-4 : Courbes de calibration de l'électrode en bain thermostaté à 20°C. Trait continu et points noirs : KI et KNO_3 seuls. Trait pointillé et ronds blancs : KI + KNO_3 + acide ascorbique 0.01M + EDTA 0.001M. A gauche : tension d'électrode au bout de 30 mn de stabilisation. A droite : les mêmes tensions, augmentées de la quantité $60\log([I^-])$.

Pour des concentrations inférieures, l'électrode se montre sous-Nernstienne en présence d'acide ascorbique et d'EDTA, et sur-Nernstienne en l'absence de ces produits. Dans les deux cas, les mesures ne correspondent donc pas à la quantité d'iodures initialement introduite en solution. Nous pensons que nous tombons ici dans une gamme de concentration critique pour l'électrode, où le signal dépend plus de la composition générale de la solution que de la concentration en I^- . Nous avons en outre remarqué que dans cette gamme de concentration, l'électrode se montrait également légèrement sensible à la lumière. Nous ne considérons donc pas ces mesures comme significatives.

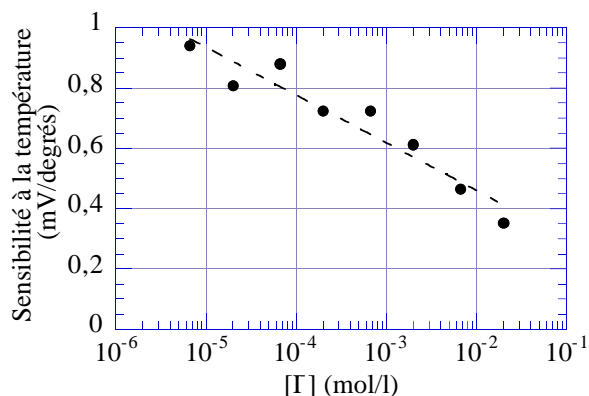
L'excellent taux de reproductibilité trouvé au dessus de $10^{-5}M$ sur les expériences de calibration montre en premier lieu qu'à l'échelle d'une semaine, aucun phénomène de vieillissement n'est visible dans nos solutions. Le fait que nous trouvons des tensions similaires avec et sans ascorbate et EDTA indique en outre qu'aucun phénomène d'oxydation et/ou de complexation des iodures n'apparaît. A terme, afin d'éviter de mélanger trop d'espèces chimiques dans nos expériences, nous cesserons d'utiliser ces produits 'protecteurs' qui ne se révèlent donc pas indispensables dans notre cas. Enfin, le taux de reproductibilité observé montre que notre électrode ne dérive pratiquement pas à l'échelle de la semaine, et gardera en particulier des caractéristiques de mesure stables et fiables ($\pm 3\%$ d'erreur relative sur les concentrations) à l'échelle de 48h, durée typique de nos cycles d'expérience.

2.3.3 Sensibilité à la température

L'origine thermodynamique de la tension mesurée fait que celle-ci peut s'avérer sensible à la température de l'échantillon. Nous avons procédé à quelques calibrations d'électrode à 15°C, 17.5°C, 22.5°C et 25°C. A concentration fixée en iodures, l'évolution de la tension de l'électrode en fonction de la température s'est montrée quasiment linéaire. Les résultats sont présentés ci-après, en terme de mV par degré.

La sensibilité observée en Figure AV-5 est suffisamment faible pour pouvoir être entièrement maîtrisée par notre bain thermostaté, bain dont la stabilité en température, mesurée en continu sur 24h à l'aide d'une sonde Pt1000, s'est révélée meilleure que 0.05°C.

Figure AV-5 : Facteur d'évolution de la tension délivrée par l'électrode lorsque la température varie. Résultats pour une température moyenne de 20°C.



2.3.4 Cinétique de réponse en conditions d'expérience

Nous avons pu ci-dessus estimer la cinétique de réponse de l'électrode lorsque celle-ci, initialement sèche, est plongée dans la solution à mesurer. Néanmoins, dans nos expériences, l'électrode sera utilisée pour mesurer l'évolution de la concentration en iodures dans une solution dans laquelle elle sera plongée en permanence. Nous avons donc caractérisé sa cinétique de réponse lors d'une montée de concentration dans une solution où elle a préalablement atteint son potentiel d'équilibre.

Le dispositif expérimental apparaît sur la figure suivante. L'électrode baigne initialement dans une solution non-agitée de KNO_3 2 molal 'pur'. Puis, toutes les 30 mn, la concentration en iodures est augmentée d'une décade à partir de $10^{-7} M$ par apport extérieur de solutions de KNO_3 2 molal concentrées en KI . Après chaque introduction, la solution est homogénéisée pendant 5 secondes par agitation magnétique, puis immédiatement laissée au repos. Nous enregistrons au cours du temps la réponse de l'électrode aux sauts de concentration successifs.

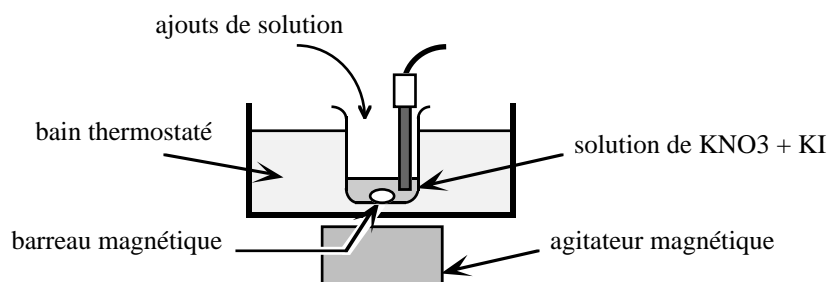


Figure AV-6 : Montage pour la mesure de la cinétique de réponse de l'électrode à une montée de concentration en iodures dans la solution mesurée.

Nous montrons ci-après (Figure AV-7) un exemple de courbe obtenue.

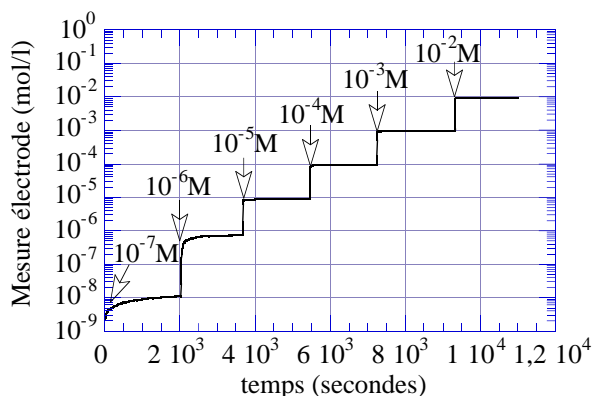


Figure AV-7 : Signal de l'électrode (traduite en concentrations d'iodures à l'aide de la loi de Nernst) au cours d'une expérience de cinétique de réponse en solution stagnante. Les flèches indiquent la concentration imposée dans la solution au début de chaque demi-heure. Les chiffres indiqués n'ont pas de réelle valeur quantitative, la valeur précise des concentrations n'étant pas maîtrisée dans l'expérience. Température d'expérience : 20°C.

Nous avons caractérisé cette cinétique de réponse à une marche de concentration à l'aide de la relation suivante (Koryta, 1977) :

$$C_{mesuré}(t) = C_{final} - (C_{final} - C_{initial})e^{-\frac{t}{T}} \quad (AV-25)$$

$C_{initial}$ et C_{final} sont respectivement la concentration avant et après la marche dans la solution. Cette cinétique suppose que les ions iodures nouvellement introduits en solution ne peuvent accéder à la pastille active de l'électrode que via un processus diffusif. Le point important est que cette cinétique du premier ordre porte sur les concentrations, et non sur la tension mesurée.

Nous avons ainsi estimé, en fonction de la concentration en iodures, le temps T caractéristique de réponse de l'électrode. Dans la gamme de concentrations $10^{-5} M \leq [I^-] \leq 10^{-2} M$, un temps de l'ordre de 10-20s est observé, nettement plus rapide que la cinétique rencontrée lors des calibrations.

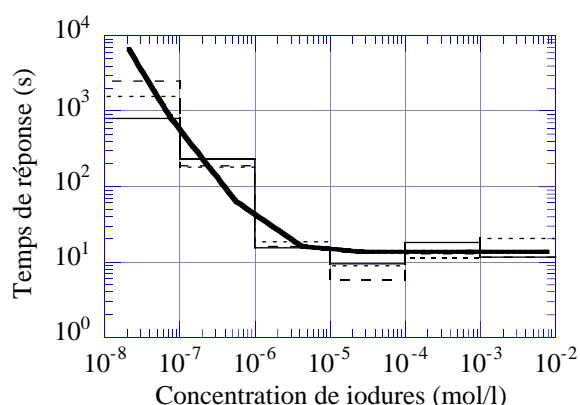


Figure AV-8 : Temps de réponse de l'électrode à une marche de concentration en fonction de la concentration en iodures. Les courbes indiquent, décade par décade, les temps relevés sur l'expérience cinétique décrite plus haut. 3 séries d'expériences sont reportées ici. La courbe grasse montre la tendance générale des données obtenues.

Dans la gamme $10^{-5} M \leq [I^-] \leq 10^{-2} M$, l'électrode spécifique nous semble ainsi avoir une précision de mesure ($\pm 3\%$ relatifs en concentration) et une vitesse de réponse (20s) tout à fait adaptées à des études dynamiques quantitatives où les temps caractéristiques mis en jeu sont supérieurs à la minute.

ANNEXE VI

Modèle de Coats et Smith diffusif

Propriétés mathématiques et simulation numérique 1D

Nous effectuons ici un traitement théorique du modèle de Coats et Smith. Dans un premier temps, nous procédons au calcul de ses modes propres de diffusion, et nous établissons quelques caractéristiques essentielles de sa figure de dispersion. Dans un deuxième temps, nous présentons un code unidimensionnel aux éléments finis dans le domaine temporel qui permet de résoudre numériquement les équations constitutives de ce modèle, et dont nous faisons usage pour les simulations de l'Annexe IV et du Chapitre V.

1. Convention d'écriture des équations du modèle

Le modèle de Coats et Smith, initialement destiné à décrire la dispersion dans un milieu à double porosité, peut être transposé au transport par diffusion en annulant la convection dans la porosité 'circulante'. Nous choisissons d'écrire ses équations constitutives avec les notations suivantes :

$$\begin{cases} \phi_1 \frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \frac{1}{t_0} (C_2 - C_1) \\ \phi_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{1}{t_0} (C_1 - C_2) \end{cases} \quad (\text{AVI-1})$$

Ce modèle est unidimensionnel. La phase 1 est la porosité circulante, la phase 2, la porosité stagnante, ϕ_1 et ϕ_2 la contribution de chacune des phases à la porosité totale du matériau, D_1 un coefficient de diffusion caractérisant le transport dans la phase 1, et t_0 une constante de temps qui fixe une cinétique d'échange du premier ordre entre les deux porosités. $C_1(x,t)$ et $C_2(x,t)$ sont fonctions de l'unique coordonnée d'espace macroscopique x , et, pour un 'vrai' matériau, représenteraient à l'échelle d'au moins un VER les concentrations moyennes de traceur à l'intérieur des pores dans chacune des deux phases.

2. Calcul théorique de la figure de dispersion

2.1 Modes propres de diffusion

• Définition

Dans le modèle de Coats et Smith, l'état des concentrations de traceur dans le système à un instant donné est décrit par le couple des deux fonctions $C_1(x,t)$ et $C_2(x,t)$. Un état propre du système est donc lui-même un couple de 2 fonctions $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$ pour lesquelles il existe une valeur propre λ telle que :

$$\begin{cases} -\phi_1 D_0 \lambda \varphi_1 = D_1 \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} + \frac{1}{t_0} (\varphi_2 - \varphi_1) \\ -\phi_2 D_0 \lambda \varphi_2 = \frac{1}{t_0} (\varphi_1 - \varphi_2) \end{cases} \quad (\text{AVI-2})$$

où D_0 est un coefficient de diffusion de référence.

Le fait que les équations mises en jeu sont invariantes par translation le long de l'axe des x implique que :

1 - il est possible -et nous choisirons de faire ainsi- de rechercher ces états propres sous la forme :

$$\begin{cases} \varphi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{\phi_1}} \alpha_1 e^{iqx} \\ \varphi_2(x) = \frac{1}{\sqrt{\phi_2}} \alpha_2 e^{iqx} \end{cases} \quad (\text{AVI-3})$$

avec q un vecteur d'onde quelconque qui n'est pas -comme dans le cas d'un matériau périodique- restreint à une zone de Brillouin particulière-, et α_1 et α_2 deux constantes. Les racines carrées des porosités introduites ici sont uniquement destinées à simplifier la suite des calculs.

2 - il est possible de constituer à partir des seuls modes ainsi calculés une base de modes propres permettant de décomposer tout état de concentration du système.

• Calcul semi-analytique

Les équations sur $\varphi_1(x)$ et $\varphi_2(x)$ se transposent sur α_1 et α_2 et q selon :

$$\begin{cases} -\phi_1 D_0 \lambda \frac{\alpha_1}{\sqrt{\phi_1}} = -D_1 q^2 \frac{\alpha_1}{\sqrt{\phi_1}} + \frac{1}{t_0} \left(\frac{\alpha_2}{\sqrt{\phi_2}} - \frac{\alpha_1}{\sqrt{\phi_1}} \right) \\ -\phi_2 D_0 \lambda \frac{\alpha_2}{\sqrt{\phi_2}} = \frac{1}{t_0} \left(\frac{\alpha_1}{\sqrt{\phi_1}} - \frac{\alpha_2}{\sqrt{\phi_2}} \right) \end{cases} \quad (\text{AVI-4})$$

Nous commençons par leur donner la forme matricielle plus symétrique :

$$D_0 \lambda \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\phi_1} \left(D_1 q^2 + \frac{1}{t_0} \right) & -\frac{1}{t_0 \sqrt{\phi_1 \phi_2}} \\ -\frac{1}{t_0 \sqrt{\phi_1 \phi_2}} & \frac{1}{t_0 \phi_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} \quad (\text{AVI-5})$$

λ et le doublet (α_1, α_2) apparaissent ici clairement -au facteur D_0 près- comme un couple valeur propre-vecteur propre de la matrice de ce système. Or, cette matrice est réelle symétrique de rang 2, donc elle possède pour un vecteur q donné deux valeurs propres à valeur réelle associées respectivement à deux sous espaces propres orthogonaux de dimension 1.

Nous notons ces deux valeurs propres $\lambda \otimes q$ et $\lambda''(q)$. L'extraction des racines du polynôme caractéristique de la matrice du système donne :

$$D_0 \lambda \otimes q = \frac{1}{2} \left\{ q^2 \frac{D_1}{\phi_1} + \frac{1}{t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) - \sqrt{\left(q^2 \frac{D_1}{\phi_1} + \frac{1}{t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) \right)^2 - 4q^2 \frac{D_1}{t_0 \phi_1 \phi_2}} \right\} \quad (\text{AVI-6})$$

$$D_0 \lambda''(\bar{q}) = \frac{1}{2} \left\{ q^2 \frac{D_1}{\phi_1} + \frac{1}{t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) + \sqrt{\left(q^2 \frac{D_1}{\phi_1} + \frac{1}{t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) \right)^2 - 4q^2 \frac{D_1}{t_0 \phi_1 \phi_2}} \right\} \quad (\text{AVI-7})$$

Nous pouvons ensuite extraire des modes propres associés, par exemple sous la forme :

• pour $\lambda \mathbb{Q} q$:

$$\alpha_{\mathbb{Q}}(q) = \frac{1}{t_0 \sqrt{\phi_1 \phi_2}} \quad (\text{AVI-8})$$

$$\alpha_{\mathbb{Q}^2}(q) = \frac{1}{\phi_1} \left(D_1 q^2 + \frac{1}{t_0} \right) - D_0 \lambda \mathbb{Q} q \quad (\text{AVI-9})$$

• pour $\lambda''(q)$:

$$\alpha''_1(q) = \frac{1}{t_0 \sqrt{\phi_1 \phi_2}} \quad (\text{AVI-10})$$

$$\alpha''_2(q) = \frac{1}{\phi_1} \left(D_1 q^2 + \frac{1}{t_0} \right) - D_0 \lambda''(q) \quad (\text{AVI-11})$$

Ces modes peuvent finalement être normalisés selon :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\mathbb{Q}}(q) \\ \alpha_{\mathbb{Q}^2}(q) \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \beta_{\mathbb{Q}}(q) \\ \beta_{\mathbb{Q}^2}(q) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{\alpha_{\mathbb{Q}}^2(q) + \alpha_{\mathbb{Q}^2}^2(q)}} \begin{pmatrix} \alpha_{\mathbb{Q}}(q) \\ \alpha_{\mathbb{Q}^2}(q) \end{pmatrix} \quad (\text{AVI-12})$$

et

$$\begin{pmatrix} \alpha''_1(q) \\ \alpha''_2(q) \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \beta''_1(q) \\ \beta''_2(q) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{\alpha''_1{}^2(q) + \alpha''_2{}^2(q)}} \begin{pmatrix} \alpha''_1(q) \\ \alpha''_2(q) \end{pmatrix} \quad (\text{AVI-13})$$

Les modes propres de diffusion obtenus pour le modèle de Coats et Smith sont donc :

$$\begin{pmatrix} \varphi_{q,1}^{\mathbb{Q}}(x) \\ \varphi_{q,2}^{\mathbb{Q}}(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{\phi_1}} \beta_{\mathbb{Q}}(q) e^{iqx} \\ \frac{1}{\sqrt{\phi_2}} \beta_{\mathbb{Q}^2}(q) e^{iqx} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} \varphi''_{q,1}(x) \\ \varphi''_{q,2}(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{\phi_1}} \beta''_1(q) e^{iqx} \\ \frac{1}{\sqrt{\phi_2}} \beta''_2(q) e^{iqx} \end{pmatrix} \quad (\text{AVI-14})$$

Il sont indexés par q et sont respectivement associés aux valeur propres $\lambda \mathbb{Q} q$ et $\lambda''(q)$ calculées plus haut. Ils sont orthonormés au sens du produit scalaire suivant :

$$\left\langle \phi_1 \varphi_{q_1,1}^{\varepsilon_1}(x) \left(\varphi_{q_2,1}^{\varepsilon_2}(x) \right)^* + \phi_2 \varphi_{q_1,2}^{\varepsilon_1}(x) \left(\varphi_{q_2,2}^{\varepsilon_2}(x) \right)^* \right\rangle_x = \delta_{q_1, q_2} \delta_{\varepsilon_1, \varepsilon_2} \quad (\text{AVI-15})$$

• **Décomposition d'un état de concentration sur la base de modes propres**

Nous montrons que l'ensemble des modes propres ainsi calculés peut servir à décomposer tout état de concentration $(C_1(x), C_2(x))$ du système de carré intégrable.

En premier lieu, les fonctions $C_1(x)$ et $C_2(x)$ peuvent être ré-exprimées à l'aide de leurs transformées de Fourier :

$$C_{1,2}(x) = \frac{1}{2\pi} \int_q \mathcal{C}_{1,2}(q) e^{iqx} dq \quad \text{avec} \quad \mathcal{C}_{1,2}(q) = \int_x C_{1,2}(x) e^{-iqx} dx \quad (\text{AVI-16})$$

D'autre part, pour chaque vecteur d'onde q , chaque couple $(\mathcal{C}_1(q), \mathcal{C}_2(q))$ peut se réécrire :

$$\begin{pmatrix} \mathcal{C}_1(q) \\ \mathcal{C}_2(q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{\phi_1}} \gamma_1(q) \\ \frac{1}{\sqrt{\phi_2}} \gamma_2(q) \end{pmatrix} \quad (\text{AVI-17})$$

et le couple $(\gamma_1(q), \gamma_2(q))$ ainsi défini être décomposé dans l'espace à 2 dimensions sur les états propres précédemment calculés :

$$\begin{pmatrix} \gamma_1(q) \\ \gamma_2(q) \end{pmatrix} = \theta \mathbb{Q}(q) \begin{pmatrix} \beta_{\mathbb{P}}(q) \\ \beta_{\mathbb{Q}}(q) \end{pmatrix} + \theta''(q) \begin{pmatrix} \beta''_1(q) \\ \beta''_2(q) \end{pmatrix} \quad (\text{AVI-18})$$

avec :

$$\theta \mathbb{Q}(q) = \beta_{\mathbb{P}}(q) \gamma_1(q) + \beta_{\mathbb{Q}}(q) \gamma_2(q) \quad \text{et} \quad \theta''(q) = \beta''_1(q) \gamma_1(q) + \beta''_2(q) \gamma_2(q) \quad (\text{AVI-19})$$

Il vient finalement que $(C_1(x), C_2(x))$ se décompose selon :

$$\begin{pmatrix} C_1(x) \\ C_2(x) \end{pmatrix} = \frac{1}{2\pi} \int_q \left\{ \theta \mathbb{Q}(q) \begin{pmatrix} \varphi_{\mathbb{P},1}(x) \\ \varphi_{\mathbb{Q},2}(x) \end{pmatrix} + \theta''(q) \begin{pmatrix} \varphi''_{q,1}(x) \\ \varphi''_{q,2}(x) \end{pmatrix} \right\} dq \quad (\text{AVI-20})$$

avec :

$$\theta \mathbb{Q}(q) = \sqrt{\phi_1} \beta_{\mathbb{P}}(q) \mathcal{C}_1(q) + \sqrt{\phi_2} \beta_{\mathbb{Q}}(q) \mathcal{C}_2(q) \quad (\text{AVI-21})$$

et

$$\theta''(q) = \sqrt{\phi_1} \beta''_1(q) \mathcal{C}_1(q) + \sqrt{\phi_2} \beta''_2(q) \mathcal{C}_2(q) \quad (\text{AVI-22})$$

Dans l'hypothèse où $(C_1(x), C_2(x))$ représenterait un état initial de concentrations à $t = 0$, l'évolution des concentrations au cours du temps s'obtient alors par :

$$\begin{pmatrix} C_1(x, t > 0) \\ C_2(x, t > 0) \end{pmatrix} = \frac{1}{2\pi} \int_q \left\{ \theta(q) \begin{pmatrix} \varphi_{q,1}(x) \\ \varphi_{q,2}(x) \end{pmatrix} e^{-D_0 \lambda(q)t} + \theta''(q) \begin{pmatrix} \varphi''_{q,1}(x) \\ \varphi''_{q,2}(x) \end{pmatrix} e^{-D_0 \lambda''(q)t} \right\} dq \quad (\text{AVI-23})$$

2.2 Propagateur de diffusion

Dans le cadre d'un modèle macroscopique unidimensionnel tel que le modèle de Coats et Smith, le propagateur de diffusion peut se définir dans la direction x sur la base de l'expérience de diffusion d'une onde plane.

Nous supposons donc que nous imposons à l'origine des temps un état de concentration $C_{micro}(x, y, z, t = 0) = C_0 e^{iqx}$ à l'intérieur des 'vrais' pores du 'vrai' matériau. L'état macroscopique du modèle de Coats et Smith est alors :

$$\begin{cases} C_1(x) = C_0 e^{iqx} \\ C_2(x) = C_0 e^{iqx} \end{cases} \quad (\text{AVI-24})$$

La concentration moyenne de traceur par unité de volume de matériau perpendiculairement à la direction x vaut donc :

$$C(x) = \langle C_{micro}(x, y, z) \rangle_{y,z} = \phi_1 C_1(x) + \phi_2 C_2(x) = C_0 (\phi_1 + \phi_2) e^{iqx} \quad (\text{AVI-25})$$

En procédant par décomposition sur les modes propres de diffusion, nous calculons l'évolution de cet état de concentration au cours du temps :

$$C_{1,2}(x, t > 0) = \frac{1}{\sqrt{\phi_{1,2}}} \left(\theta(q) \beta_{\mathbb{Q},2}(q) e^{-D_0 \lambda(q)t} + \theta''(q) \beta''_{1,2}(q) e^{-D_0 \lambda''(q)t} \right) e^{iqx} \quad (\text{AVI-26})$$

avec

$$\theta(q) = C_0 \left(\sqrt{\phi_1} \beta_{\mathbb{Q}}(q) + \sqrt{\phi_2} \beta_{\mathbb{Q}}(q) \right) \quad \text{et} \quad \theta''(q) = C_0 \left(\sqrt{\phi_1} \beta''_1(q) + \sqrt{\phi_2} \beta''_2(q) \right) \quad (\text{AVI-27})$$

La concentration moyenne de traceur par unité de volume de matériau perpendiculairement à la direction x évolue donc elle-même selon :

$$\begin{aligned} C(x, t > 0) &= \phi_1 C_1(x, t > 0) + \phi_2 C_2(x, t > 0) \\ &= C_0 e^{iqx} \left\{ \left(\sqrt{\phi_1} \beta_{\mathbb{Q}}(q) + \sqrt{\phi_2} \beta_{\mathbb{Q}}(q) \right)^2 e^{-D_0 \lambda(q)t} + \left(\sqrt{\phi_1} \beta''_1(q) + \sqrt{\phi_2} \beta''_2(q) \right)^2 e^{-D_0 \lambda''(q)t} \right\} \quad (\text{AVI-28}) \end{aligned}$$

Nous en déduisons ainsi, par renormalisation avec l'amplitude $C_0(\phi_1 + \phi_2)$ du profil moyen initial, l'expression du propagateur de diffusion dans l'espace réciproque :

$$\mathcal{G}(q, t) \equiv C(x, t > 0) / C(x, t = 0)$$

$$= \left\{ \frac{\left(\sqrt{\phi_1} \beta_{\mathcal{Q}}(q) + \sqrt{\phi_2} \beta_{\mathcal{Q}}(q) \right)^2}{\phi_1 + \phi_2} e^{-D_0 \lambda_{\mathcal{Q}}(q)t} + \frac{\left(\sqrt{\phi_1} \beta''_1(q) + \sqrt{\phi_2} \beta''_2(q) \right)^2}{\phi_1 + \phi_2} e^{-D_0 \lambda''(q)t} \right\} \quad (\text{AVI-29})$$

2.3 Figure de dispersion

• Expression exacte

L'expression du propagateur ainsi obtenue nous montre que la figure de dispersion du modèle de Coats et Smith est constituée uniquement de deux bandes. Dans le plan $(q, \frac{1}{T})$, la première a respectivement pour équation et pour pondération :

$$\frac{1}{T} = D_0 \lambda_{\mathcal{Q}}(q) = \frac{1}{2} \left\{ q^2 \frac{D_1}{\phi_1} + \frac{1}{t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) - \sqrt{\left(q^2 \frac{D_1}{\phi_1} + \frac{1}{t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) \right)^2 - 4q^2 \frac{D_1}{t_0 \phi_1 \phi_2}} \right\} \quad (\text{AVI-30})$$

et

$$a_{\mathcal{Q}}(q) \equiv \frac{\left(\sqrt{\phi_1} \beta_{\mathcal{Q}}(q) + \sqrt{\phi_2} \beta_{\mathcal{Q}}(q) \right)^2}{\phi_1 + \phi_2} = \frac{\left(\sqrt{\phi_1} \alpha_{\mathcal{Q}}(q) + \sqrt{\phi_2} \alpha_{\mathcal{Q}}(q) \right)^2}{(\phi_1 + \phi_2) (\alpha_{\mathcal{Q}}^2(q) + \alpha_{\mathcal{Q}}^2(q))} \quad (\text{AVI-31})$$

$$= \frac{1}{2} + \frac{(\phi_1 + \phi_2)^2 + q^2 D_1 \phi_2 (\phi_2 - \phi_1) t_0}{2(\phi_1 + \phi_2) \sqrt{(\phi_1 + \phi_2 + q^2 D_1 \phi_2 t_0)^2 - 4q^2 D_1 \phi_1 \phi_2 t_0}}$$

La deuxième a respectivement pour équation et pour pondération :

$$\frac{1}{T} = D_0 \lambda''(\bar{q}) = \frac{1}{2} \left\{ q^2 \frac{D_1}{\phi_1} + \frac{1}{t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) + \sqrt{\left(q^2 \frac{D_1}{\phi_1} + \frac{1}{t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) \right)^2 - 4q^2 \frac{D_1}{t_0 \phi_1 \phi_2}} \right\} \quad (\text{AVI-32})$$

et

$$a''(q) \equiv \frac{\left(\sqrt{\phi_1} \beta''_1(q) + \sqrt{\phi_2} \beta''_2(q) \right)^2}{\phi_1 + \phi_2} = \frac{\left(\sqrt{\phi_1} \alpha''_1(q) + \sqrt{\phi_2} \alpha''_2(q) \right)^2}{(\phi_1 + \phi_2) (\alpha''_1{}^2(q) + \alpha''_2{}^2(q))} \quad (\text{AVI-33})$$

$$= \frac{1}{2} - \frac{(\phi_1 + \phi_2)^2 + q^2 D_1 \phi_2 (\phi_2 - \phi_1) t_0}{2(\phi_1 + \phi_2) \sqrt{(\phi_1 + \phi_2 + q^2 D_1 \phi_2 t_0)^2 - 4q^2 D_1 \phi_1 \phi_2 t_0}}$$

Les expressions analytiques de $a_{\mathcal{Q}}(q)$ et de $a''(q)$ ont pu être obtenues avec le concours d'un logiciel de calcul formel. Elles nous permettent en outre de vérifier que :

$$a_{\mathcal{Q}}(q) + a''(q) = 1 \quad (\text{AVI-34})$$

• **Comportements asymptotiques**

Nous avons procédé sur $\lambda(q)$, $\lambda''(q)$, $a(q)$ et $a''(q)$ aux développements limités suivants :

- Dans la limite des petits q

$$\left\{ \begin{array}{l} D_0 \lambda(q) = \frac{D_1}{\phi_1 + \phi_2} q^2 - \frac{D_1^2 \phi_2^2 t_0}{(\phi_1 + \phi_2)^3} q^4 + O(q^6) \\ D_0 \lambda''(q) = \frac{1}{t_0} \frac{\phi_1 + \phi_2}{\phi_1 \phi_2} + \frac{D_1 \phi_2}{\phi_1 (\phi_1 + \phi_2)} q^2 + O(q^4) \\ a(q) = 1 - \frac{D_1^2 \phi_1 \phi_2^3 t_0^2}{(\phi_1 + \phi_2)^4} q^4 + O(q^6) \\ a''(q) = \frac{D_1^2 \phi_1 \phi_2^3 t_0^2}{(\phi_1 + \phi_2)^4} q^4 + O(q^6) \end{array} \right. \quad (\text{AVI-35})$$

- Dans la limite des grands q

$$\left\{ \begin{array}{l} D_0 \lambda(q) = \frac{1}{\phi_2 t_0} - \frac{1}{D_1 \phi_2 t_0^2} \frac{1}{q^2} + O\left(\frac{1}{q^4}\right) \\ D_0 \lambda''(q) = \frac{D_1}{\phi_1} q^2 + \frac{1}{\phi_1 t_0} + O\left(\frac{1}{q^2}\right) \\ a(q) = \frac{\phi_2}{\phi_1 + \phi_2} + \frac{2\phi_1}{D_1(\phi_1 + \phi_2)t_0} \frac{1}{q^2} + O\left(\frac{1}{q^4}\right) \\ a''(q) = \frac{\phi_1}{\phi_1 + \phi_2} - \frac{2\phi_1}{D_1(\phi_1 + \phi_2)t_0} \frac{1}{q^2} + O\left(\frac{1}{q^4}\right) \end{array} \right. \quad (\text{AVI-36})$$

• **Allure générale des figures de dispersion**

Des développements limités qui précèdent, nous pouvons déduire le comportement général de la figure de dispersion du modèle de Coats et Smith.

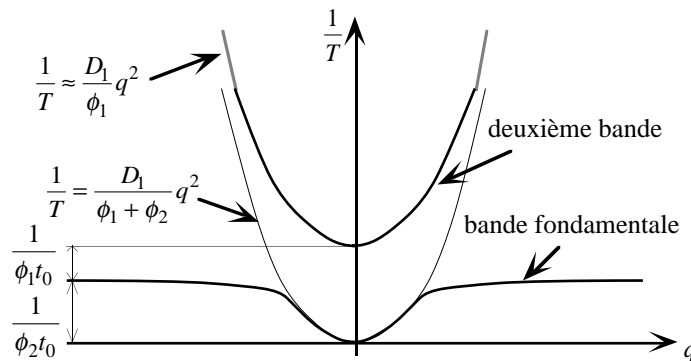


Figure AVI-1 : Allure générale des 2 bandes de la figure de dispersion du modèle de Coats et Smith

En ce qui concerne la structure de bande, la bande fondamentale possède une petite zone parabolique autour de $q = 0$, et tend par valeurs inférieures vers une asymptote constante aux grands q . Nous constatons sur le développement ci-dessus de $\lambda(q)$ que la règle générale qui veut que la bande fondamentale quitte la parabole de Fick par en dessous s'applique encore ici. La deuxième bande a quant à elle une allure globalement parabolique, avec un minimum situé au dessus de l'asymptote du fondamental.

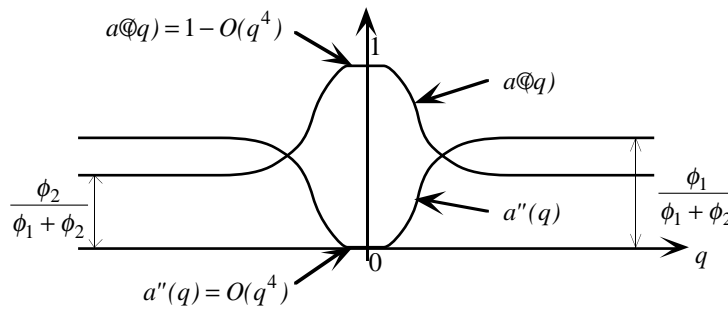


Figure AVI-2 : Allure générale des pondérations des 2 bandes de la figure de dispersion du modèle de Coats et Smith

Au voisinage de $q = 0$, les pondérations $a(q)$ et $a''(q)$ restent très près des valeurs 1 et 0 respectivement, avec des développements qui ne se distinguent de ces limites qu'à partir de l'ordre 4 en q . Elles tendent ensuite vers des limites constantes aux grands q , par valeurs inférieures pour $a(q)$, et supérieures pour $a''(q)$.

Nous retrouvons dans cette figure de dispersion une limite macroscopique semblable à celle des 'vrais' matériaux poreux, dans le sens où elle tend à se résumer à la seule parabole de Fick macroscopique aux petits q . En revanche, la limite microscopique telle que nous l'avons rencontrée au cours de cette thèse, par exemple dans les empilements de sphères et les systèmes de boîtes fermées, n'apparaît pas. La bande fondamentale tend en effet à garder un poids constant aussi grand q soit-il. Cela vient du fait que nous manipulons un modèle de transport macroscopique qui ignore toute notion de 'taille de pore'. En particulier, il n'existe pas dans ce modèle de régime de petites échelles de longueur pour lesquelles la diffusion serait quasi-non-confinée.

3. Simulation par une méthode d'éléments finis

3.1 Problème traité

Nous cherchons à résoudre les équations du transport par diffusion dans un système unidimensionnel composite du type suivant :

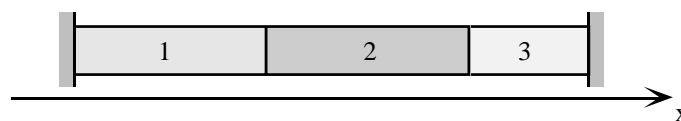


Figure AVI-3 : Système unidimensionnel composite créé par juxtaposition de milieux poreux différents.

Il est délimité par deux murs imperméables, et se compose d'une juxtaposition de matériaux homogènes qui suivent chacun le modèle de Coats et Smith. Chaque matériau i possède ses propres porosités stagnante et circulante ϕ_1^i et ϕ_2^i , son propre coefficient de diffusion D_1^i dans la phase stagnante, et son temps d'échange t_0^i entre les deux porosités. Au niveau de chaque matériau coexistent ainsi deux champs de concentration $C_1^i(x, t)$ et $C_2^i(x, t)$. Nous redonnons la forme des lois de transport dans chaque milieu :

$$\begin{cases} \phi_1^i \frac{\partial C_1^i}{\partial t} = D_1^i \frac{\partial^2 C_1^i}{\partial x^2} + \frac{1}{t_0^i} (C_2^i - C_1^i) \\ \phi_2^i \frac{\partial C_2^i}{\partial t} = \frac{1}{t_0^i} (C_1^i - C_2^i) \end{cases} \quad (\text{AVI-37})$$

La loi de Fick 'simple' peut être vue comme un cas particulier de ces équations. Nous adjoignons à ce système les conditions suivantes de raccordement entre deux milieux i et j adjacents :

$$\begin{cases} C_1^i = C_1^j \\ D_1^i \frac{\partial C_1^i}{\partial x} = D_1^j \frac{\partial C_1^j}{\partial x} \end{cases} \quad (\text{AVI-38})$$

ainsi que les conditions limites en extrémité de système :

$$\frac{\partial C_1^i}{\partial x} = 0 \quad (\text{AVI-39})$$

3.2 Formulation variationnelle

Le problème ci-dessus avec ses conditions aux interfaces peut se ramener à l'étude plus générale d'un système où ϕ_1 , ϕ_2 , D_1 , et t_0 sont des fonctions de la variable d'espace x , et où nous traitons au sens des distributions le système d'équations :

$$\begin{cases} \phi_1(x) \frac{\partial C_1(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1(x) \frac{\partial C_1(x, t)}{\partial x} \right) + \frac{1}{t_0(x)} (C_2(x, t) - C_1(x, t)) \\ \phi_2(x) \frac{\partial C_2(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{t_0(x)} (C_1(x, t) - C_2(x, t)) \end{cases} \quad (\text{AVI-40})$$

Pour tout couple de fonctions test $(\varphi(x), \psi(x))$ continues à support compact et dérivables par morceau, il vient :

$$\begin{cases} \int_x \phi_1(x) \frac{\partial C_1(x, t)}{\partial t} \varphi(x) dx = \int_x \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1(x) \frac{\partial C_1(x, t)}{\partial x} \right) \varphi(x) dx + \int_x \frac{C_2(x, t) - C_1(x, t)}{t_0(x)} \varphi(x) dx \\ \int_x \phi_2(x) \frac{\partial C_2(x, t)}{\partial t} \psi(x) dx = \int_x \frac{C_1(x, t) - C_2(x, t)}{t_0(x)} \psi(x) dx \end{cases} \quad (\text{AVI-41})$$

Si nous opérons une intégration par parties dans la première ligne, nous obtenons la formulation variationnelle du problème :

$$\begin{cases} \int_x \phi_1(x) \frac{\partial C_1(x,t)}{\partial t} \varphi(x) dx = - \int_x D_1(x) \frac{\partial C_1(x,t)}{\partial x} \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} dx + \int_x \frac{C_2(x,t) - C_1(x,t)}{t_0(x)} \varphi(x) dx \\ \int_x \phi_2(x) \frac{\partial C_2(x,t)}{\partial t} \psi(x) dx = \int_x \frac{C_1(x,t) - C_2(x,t)}{t_0(x)} \psi(x) dx \end{cases} \quad (\text{AVI-42})$$

3.3 Discrétisation et choix de la base d'éléments finis

• Discrétisation spatiale

Le domaine de calcul est découpé en petites mailles de longueur Δx qui constituent chacune une portion homogène à l'intérieur du système. Les constantes de transport de chaque maille i sont notées ϕ_1^i , ϕ_2^i , D_i et t_i .

Pour la discrétisation des champs de concentration, nous nous appuyons sur une base de fonctions 'chapeau' $f_i(x)$ centrées sur les noeuds de ce maillage 1D. Elles sont définies par :

$$f_i(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < (i-1)\Delta x \text{ ou } x > (i+1)\Delta x \\ 1 - |x - i\Delta x| & \text{si } (i-1)\Delta x \leq x \leq (i+1)\Delta x \end{cases} \quad (\text{AVI-43})$$

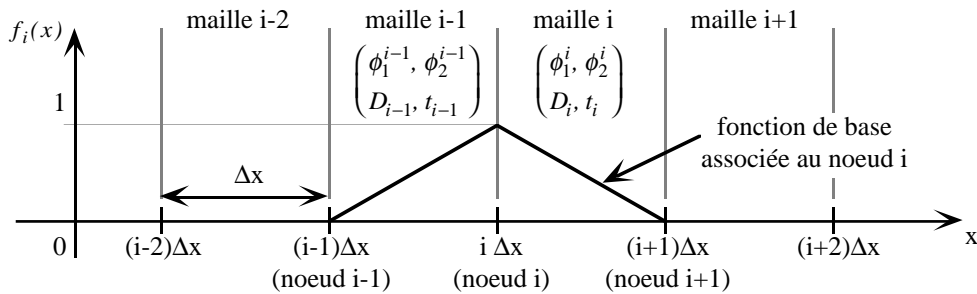


Figure AVI-4 : Maillage unidimensionnel utilisé dans les simulations. La fonction chapeau représentée est la fonction de base associée au noeud i .

Nous décomposons de manière approchée les champs de concentration selon :

$$C_1(x,t) \approx \sum_i \alpha_i(t) f_i(x) \quad \text{et} \quad C_2(x,t) \approx \sum_i \beta_i(t) f_i(x) \quad (\text{AVI-44})$$

Les coefficients de décomposition $\alpha_i(t)$ et $\beta_i(t)$ sont désormais les inconnues du système discrétisé en espace.

En substituant ces expressions dans la formulation variationnelle, et en utilisant comme fonctions test les fonctions $f_i(x)$ elles-mêmes, il vient :

$$\begin{aligned} \frac{\phi_1^{i-1}}{6} \frac{d\alpha_{i-1}}{dt} + \left(\frac{\phi_1^{i-1} + \phi_1^i}{3} \right) \frac{d\alpha_i}{dt} + \frac{\phi_1^i}{6} \frac{d\alpha_{i+1}}{dt} = \\ \alpha_{i-1} \left(\frac{D_{i-1}}{\Delta x^2} - \frac{1}{6t_{i-1}} \right) + \alpha_i \left(-\frac{D_{i-1} + D_i}{\Delta x^2} - \frac{1}{3t_{i-1}} - \frac{1}{3t_i} \right) + \alpha_{i+1} \left(\frac{D_i}{\Delta x^2} - \frac{1}{6t_i} \right) \\ + \beta_{i-1} \frac{1}{6t_{i-1}} + \beta_i \left(\frac{1}{3t_{i-1}} + \frac{1}{3t_i} \right) + \beta_{i+1} \frac{1}{6t_i} \end{aligned} \quad (\text{AVI-45})$$

$$\begin{aligned} \frac{\phi_2^{i-1}}{6} \frac{d\beta_{i-1}}{dt} + \left(\frac{\phi_2^{i-1} + \phi_2^i}{3} \right) \frac{d\beta_i}{dt} + \frac{\phi_2^i}{6} \frac{d\beta_{i+1}}{dt} = \alpha_{i-1} \frac{1}{6t_{i-1}} + \alpha_i \left(\frac{1}{3t_{i-1}} + \frac{1}{3t_i} \right) + \alpha_{i+1} \frac{1}{6t_i} \\ - \beta_{i-1} \frac{1}{6t_{i-1}} - \beta_i \left(\frac{1}{3t_{i-1}} + \frac{1}{3t_i} \right) - \beta_{i+1} \frac{1}{6t_i} \end{aligned} \quad (\text{AVI-46})$$

Afin de revenir à un schéma explicite sur les dérivées temporelles de $\alpha_i(t)$ et $\beta_i(t)$, nous procédons à une condensation de masse dans les membres de gauche :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\phi_1^{i-1} + \phi_1^i}{2} \right) \frac{d\alpha_i}{dt} = \alpha_{i-1} \left(\frac{D_{i-1}}{\Delta x^2} - \frac{1}{6t_{i-1}} \right) + \alpha_i \left(-\frac{D_{i-1} + D_i}{\Delta x^2} - \frac{1}{3t_{i-1}} - \frac{1}{3t_i} \right) + \alpha_{i+1} \left(\frac{D_i}{\Delta x^2} - \frac{1}{6t_i} \right) \\ + \beta_{i-1} \frac{1}{6t_{i-1}} + \beta_i \left(\frac{1}{3t_{i-1}} + \frac{1}{3t_i} \right) + \beta_{i+1} \frac{1}{6t_i} \end{aligned} \quad (\text{AVI-47})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\phi_2^{i-1} + \phi_2^i}{2} \right) \frac{d\beta_i}{dt} = \alpha_{i-1} \frac{1}{6t_{i-1}} + \alpha_i \left(\frac{1}{3t_{i-1}} + \frac{1}{3t_i} \right) + \alpha_{i+1} \frac{1}{6t_i} \\ - \beta_{i-1} \frac{1}{6t_{i-1}} - \beta_i \left(\frac{1}{3t_{i-1}} + \frac{1}{3t_i} \right) - \beta_{i+1} \frac{1}{6t_i} \end{aligned} \quad (\text{AVI-48})$$

Nous constatons alors que même quand les coefficients de diffusion D_i sont nuls, les coefficients α_i et β_i associés à un noeud donné du maillage sont couplés aux coefficients des noeuds voisins. Un tel couplage autorise alors une diffusion 'numérique' des concentrations à travers le système qui est contraire à la 'vraie' physique étudiée. C'est pour éliminer cette aberration que nous procédons également à une condensation des coefficients relatifs aux échanges entre les deux niveaux de porosité. Les équations discrètes deviennent :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\phi_1^{i-1} + \phi_1^i}{2} \right) \frac{d\alpha_i}{dt} = \alpha_{i-1} \frac{D_{i-1}}{\Delta x^2} + \alpha_i \left(-\frac{D_{i-1} + D_i}{\Delta x^2} - \frac{1}{2t_{i-1}} - \frac{1}{2t_i} \right) + \alpha_{i+1} \frac{D_i}{\Delta x^2} \\ + \beta_i \left(\frac{1}{2t_{i-1}} + \frac{1}{2t_i} \right) \end{aligned} \quad (\text{AVI-49})$$

$$\left(\frac{\phi_2^{i-1} + \phi_2^i}{2} \right) \frac{d\beta_i}{dt} = \alpha_i \left(\frac{1}{2t_{i-1}} + \frac{1}{2t_i} \right) - \beta_i \left(\frac{1}{2t_{i-1}} + \frac{1}{2t_i} \right) \quad (\text{AVI-50})$$

• Discrétisation temporelle

Nous procédons maintenant à la discrétisation temporelle. Nous ne calculons les états de concentration que par pas de temps Δt . Nous posons :

$$\alpha_i^n = \alpha_i(n\Delta t) \quad \text{et} \quad \beta_i^n = \beta_i(n\Delta t) \quad (\text{AVI-51})$$

Afin de garder à terme un schéma explicite, les dérivées temporelles sont approximées au premier ordre en temps :

$$\frac{d\alpha_i}{dt}(n\Delta t) \approx \frac{\alpha_i^{n+1} - \alpha_i^n}{\Delta t} \quad \text{et} \quad \frac{d\beta_i}{dt}(n\Delta t) \approx \frac{\beta_i^{n+1} - \beta_i^n}{\Delta t} \quad (\text{AVI-52})$$

Les équations finalement retenues pour la simulation du système sont ainsi :

$$\begin{aligned} \alpha_i^{n+1} = & \alpha_{i-1}^n \frac{2D_{i-1}\Delta t}{\Delta x^2(\phi_1^{i-1} + \phi_1^i)} + \alpha_i^n \left\{ 1 - \frac{2(D_{i-1} + D_i)\Delta t}{\Delta x^2(\phi_1^{i-1} + \phi_1^i)} - \left(\frac{1}{t_{i-1}} + \frac{1}{t_i} \right) \frac{\Delta t}{(\phi_1^{i-1} + \phi_1^i)} \right\} \\ & + \alpha_{i+1}^n \frac{2D_i\Delta t}{\Delta x^2(\phi_1^{i-1} + \phi_1^i)} + \beta_i^n \left(\frac{1}{t_{i-1}} + \frac{1}{t_i} \right) \frac{\Delta t}{(\phi_1^{i-1} + \phi_1^i)} \end{aligned} \quad (\text{AVI-53})$$

$$\beta_i^{n+1} = \alpha_i^n \left(\frac{1}{t_{i-1}} + \frac{1}{t_i} \right) \frac{\Delta t}{(\phi_2^{i-1} + \phi_2^{i+1})} + \beta_i^n \left\{ 1 - \left(\frac{1}{t_{i-1}} + \frac{1}{t_i} \right) \frac{\Delta t}{(\phi_2^{i-1} + \phi_2^{i+1})} \right\} \quad (\text{AVI-54})$$

Elles sont programmées sous cette forme dans le code de calcul. Dans le cas où nous souhaitons qu'une ou plusieurs composantes macroscopiques du système physique répondent non au modèle de Coats et Smith, mais à la simple loi de Fick, nous posons pas convention dans les mailles correspondante :

$$\phi_2^i = 0 \quad \text{et} \quad \frac{1}{t_i} = 0 \quad (\text{AVI-55})$$

Pour les noeuds i qui séparent deux mailles 'Fickiennes' adjacentes, les coefficients β_i^n perdent alors toute signification physique, et les équations discrétisées sont localement modifiées en :

$$\alpha_i^{n+1} = \alpha_{i-1}^n \frac{2D_{i-1}\Delta t}{\Delta x^2(\phi_1^{i-1} + \phi_1^i)} + \alpha_i^n \left\{ 1 - \frac{2(D_{i-1} + D_i)\Delta t}{\Delta x^2(\phi_1^{i-1} + \phi_1^i)} \right\} + \alpha_{i+1}^n \frac{2D_i\Delta t}{\Delta x^2(\phi_1^{i-1} + \phi_1^i)} \quad (\text{AVI-56})$$

$$\beta_i^{n+1} = 0 \quad (\text{AVI-57})$$

3.4 Stabilité numérique et choix du pas de temps

Nous nous posons à présent la question de la valeur à donner au pas de temps Δt pour assurer la bonne marche des calculs. Nous commençons par traiter le problème de la stabilité numérique lorsque le milieu simulé est homogène et infini. Deux cas de figure se présentent alors, selon que le milieu réponde au modèle de Coats et Smith, ou à la seule loi de Fick.

• Matériau Fickien à simple porosité

Du fait de l'homogénéité du système, l'équation à étudier devient :

$$\alpha_i^{n+1} = \alpha_{i-1}^n \frac{D\Delta t}{\Delta x^2 \phi_1} + \alpha_i^n \left\{ 1 - 2 \frac{D\Delta t}{\Delta x^2 \phi_1} \right\} + \alpha_{i+1}^n \frac{D\Delta t}{\Delta x^2 \phi_1} \quad (\text{AVI-58})$$

où D et ϕ_1 doivent à présent être considérées comme des constantes communes à toutes les mailles. Comme en Annexe II, nous examinons le coefficient d'amplification numérique d'une onde plane.

Si à l'instant n , l'état de concentration dans la porosité circulante est :

$$\alpha_i^n = e^{i(iq\Delta x)} \quad (\text{AVI-59})$$

alors, par le jeu des équations discrètes, elle devient à l'instant $n + 1$:

$$\alpha_i^{n+1} = A(q)e^{i(iq\Delta x)} \quad (\text{AVI-60})$$

avec :

$$A(q) = 1 + \frac{2D\Delta t}{\Delta x^2 \phi_1} (\cos(q\Delta x) - 1) \quad (\text{AVI-61})$$

La condition de stabilité du schéma numérique est que pour tout vecteur d'onde q , le coefficient d'amplification $A(q)$ soit inférieur à 1 en norme, soit finalement :

$$\Delta t \leq \frac{\Delta x^2 \phi_1}{2D} \quad (\text{AVI-62})$$

• Matériau à double porosité de type 'Coats et Smith'

Les équations discrètes à considérer deviennent :

$$\alpha_i^{n+1} = \alpha_{i-1}^n \frac{D\Delta t}{\Delta x^2 \phi_1} + \alpha_i^n \left\{ 1 - \frac{2D\Delta t}{\Delta x^2 \phi_1} - \frac{\Delta t}{t_0 \phi_1} \right\} + \alpha_{i+1}^n \frac{D\Delta t}{\Delta x^2 \phi_1} + \beta_i^n \frac{\Delta t}{t_0 \phi_1} \quad (\text{AVI-63})$$

$$\beta_i^{n+1} = \alpha_i^n \frac{\Delta t}{t_0 \phi_2} + \beta_i^n \left\{ 1 - \frac{\Delta t}{t_0 \phi_2} \right\} \quad (\text{AVI-64})$$

Afin d'examiner la stabilité d'un tel système d'équations, nous considérons l'évolution temporelle d'un couple d'ondes planes de même longueur d'onde. Nous posons donc à la date n :

$$\begin{cases} \alpha_i^n = a^n e^{i(iq\Delta x)} \\ \beta_i^n = b^n e^{i(iq\Delta x)} \end{cases} \quad (\text{AVI-65})$$

a^n et b^n sont des grandeurs (éventuellement complexes) qui indiquent l'amplitude de chacune des deux ondes. A la date $n+1$, par le jeu des équations discrètes, il vient :

$$\begin{cases} \alpha_i^{n+1} = a^{n+1} e^{i(iq\Delta x)} \\ \beta_i^{n+1} = b^{n+1} e^{i(iq\Delta x)} \end{cases} \quad (\text{AVI-66})$$

avec :

$$\begin{pmatrix} \sqrt{\phi_1} a^{n+1} \\ \sqrt{\phi_2} b^{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \frac{2D\Delta t}{\Delta x^2 \phi_1} (\cos(q\Delta x) - 1) - \frac{\Delta t}{t_0 \phi_1} & \frac{\Delta t}{t_0 \sqrt{\phi_1 \phi_2}} \\ \frac{\Delta t}{t_0 \sqrt{\phi_1 \phi_2}} & 1 - \frac{\Delta t}{t_0 \phi_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\phi_1} a^n \\ \sqrt{\phi_2} b^n \end{pmatrix} \quad (\text{AVI-67})$$

La condition de stabilité du système est ici que pour tout vecteur d'onde q , la matrice symétrique 2x2 ci-dessus ne possède pas de valeur propre supérieure à 1 en norme. Calculons son polynôme caractéristique :

$$\begin{aligned} P_q(X) = X^2 - X \left\{ 2 + \frac{2D\Delta t}{\Delta x^2 \phi_1} (\cos(q\Delta x) - 1) - \frac{\Delta t}{t_0 \phi_1} - \frac{\Delta t}{t_0 \phi_2} \right\} \\ + \left(1 - \frac{\Delta t}{t_0 \phi_2} \right) \left(1 + \frac{2D\Delta t}{\Delta x^2 \phi_1} (\cos(q\Delta x) - 1) \right) - \frac{\Delta t}{t_0 \phi_1} \end{aligned} \quad (\text{AVI-68})$$

Du seul fait de la symétrie de la matrice, ce polynôme possède deux racines réelles. Remarquons ensuite que :

$$P_q(1) = -\frac{2D\Delta t^2}{t_0 \Delta x^2 \phi_1 \phi_2} (\cos(q\Delta x) - 1) \geq 0 \quad (\text{AVI-69})$$

A q fixé, il est donc impossible que $P_q(X)$ ait ses deux racines situées de part et d'autre de 1. Elles sont donc soit toutes deux inférieures, soit toutes deux supérieures à 1. Or, leur somme vaut :

$$2 + \frac{2D\Delta t}{\Delta x^2 \phi_1} \underbrace{(\cos(q\Delta x) - 1)}_{\leq 0} - \frac{\Delta t}{t_0 \phi_1} - \frac{\Delta t}{t_0 \phi_2} \leq 2 \quad (\text{AVI-70})$$

Elles sont donc finalement toutes deux inférieures (ou égales) à 1. La condition de stabilité du schéma numérique devient ainsi que pour tout q , les deux racines de $P_q(X)$

soient supérieures à -1 . En premier lieu, il est alors nécessaire que la somme de ces racines soit supérieure à -2 , c'est à dire, pour tout q :

$$2 + \frac{2D\Delta t}{\Delta x^2 \phi_1} (\cos(q\Delta x) - 1) - \frac{\Delta t}{t_0 \phi_1} - \frac{\Delta t}{t_0 \phi_2} \geq -2 \quad (\text{AVI-71})$$

Il vient ainsi que nécessairement :

$$\Delta t \leq \frac{1}{\frac{D}{\Delta x^2 \phi_1} + \frac{1}{4t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right)} \quad (\text{AVI-72})$$

Cette condition étant vérifiée, une condition nécessaire et à présent suffisante pour que les deux racines de $P_q(X)$ soient inférieures à 1 en norme est alors :

$$P_q(-1) \geq 0 \quad (\text{AVI-73})$$

c'est à dire que pour tout q :

$$4 + \Delta t \left\{ \frac{4D}{\Delta x^2 \phi_1} (\cos(q\Delta x) - 1) - \frac{2}{t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) \right\} - \frac{2D\Delta t^2}{\Delta x^2 t_0 \phi_1 \phi_2} (\cos(q\Delta x) - 1) \geq 0 \quad (\text{AVI-74})$$

Le membre de gauche ci-dessus est une fonction linéaire en $\cos(q\Delta x)$. Seuls les cas extrêmes $\cos(q\Delta x) = \pm 1$ sont donc à considérer. Pour $\cos(q\Delta x) = 1$ il vient :

$$\Delta t \leq \frac{2t_0}{\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2}} \quad (\text{AVI-75})$$

Pour $\cos(q\Delta x) = -1$ nous obtenons :

$$1 + 2\Delta t \left\{ -\frac{D}{\Delta x^2 \phi_1} - \frac{1}{4t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) \right\} + \frac{D\Delta t^2}{\Delta x^2 t_0 \phi_1 \phi_2} \geq 0 \quad (\text{AVI-76})$$

Le produit et la somme des racines de ce dernier trinôme en Δt sont tous deux positifs. Dans l'hypothèse où les 2 racines sont réelles, celles-ci sont donc elles-mêmes positives. Or, si nous donnons à Δt la valeur du critère (AVI-75), nous trouvons que :

$$\begin{aligned} 1 + 2\Delta t \left\{ -\frac{D}{\Delta x^2 \phi_1} - \frac{1}{4t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) \right\} + \frac{D\Delta t^2}{\Delta x^2 t_0 \phi_1 \phi_2} &= \frac{D\Delta t}{\Delta x^2 \phi_1} \left(-2 + \frac{\Delta t}{t_0 \phi_2} \right) \\ &= \frac{D\Delta t}{\Delta x^2 \phi_1} \left(\frac{-2\phi_2}{\phi_1 + \phi_2} \right) < 0 \end{aligned} \quad (\text{AVI-77})$$

Preuve est ainsi faite que le trinôme en Δt peut prendre des valeurs négatives, et donc, que ses deux racines sont réelles.

Étant donné que la valeur testée était déjà une borne supérieure pour Δt , la condition à vérifier maintenant est uniquement que Δt soit inférieur à la plus petite des deux racines, à savoir :

$$\Delta t \leq \left\{ \frac{D}{\Delta x^2 \phi_1} + \frac{1}{4t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) + \sqrt{\left[\frac{D}{\Delta x^2 \phi_1} + \frac{1}{4t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) \right]^2 - \frac{4D}{\Delta x^2 t_0 \phi_1 \phi_2}} \right\}^{-1} \quad (\text{AVI-78})$$

Cette dernière condition est simultanément plus restrictive que les conditions (AVI-75) et (AVI-72), et constitue donc finalement l'unique critère de stabilité de notre schéma numérique.

• De la précision des calculs

Traditionnellement, pour les équations de la diffusion, la stabilité numérique suffit seule à assurer une bonne précision des calculs. Néanmoins, dans le modèle de Coats et Smith, la cinétique d'échange du premier ordre qui intervient entre les deux niveaux de porosité sort de ce cadre idéal, et mérite aussi une attention toute particulière.

Dans l'expérience de pensée où un déséquilibre de concentration serait imposé entre les deux porosités, tout en gardant des concentrations homogènes -c'est à dire, ne dépendant pas de x - à l'intérieur de chaque niveau, on peut en effet dériver des équations du modèle que :

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} - \frac{\partial C_1}{\partial t} = -\frac{1}{t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) (C_2 - C_1) \quad (\text{AVI-79})$$

Il apparaît ainsi clairement au plan physique, que derrière la constante de temps t_0 se cache en fait un temps caractéristique de mise à l'équilibre les concentrations égal à :

$$T_{eq} = \frac{t_0}{\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2}} \quad (\text{AVI-80})$$

Pour une bonne prise en compte de ce temps par le code de calcul, il est alors nécessaire que :

$$\Delta t \ll T_{eq} \quad (\text{AVI-81})$$

Force est cependant de constater que le critère de stabilité (AVI-78) ci dessus devient dans le cas extrême où t_0 tendrait vers 0 :

$$\Delta t \leq \left\{ \frac{1}{2t_0} \left(\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right) \right\}^{-1} = 2T_{eq} \quad (\text{AVI-82})$$

Ce seul critère est donc incapable d'imposer de lui-même le pas de temps adéquat pour la qualité des simulations.

C'est pourquoi nous avons jugé nécessaire de lui adjoindre la condition supplémentaire -arbitraire- :

$$\Delta t \leq \frac{1}{10} \frac{t_0}{\frac{1}{\phi_1} + \frac{1}{\phi_2}} \quad (\text{AVI-83})$$

• **Choix du pas de temps**

Pour déterminer le pas de temps à mettre en oeuvre pour la simulation du 'vrai' système composite, nous calculons pour chaque composante, selon qu'elle réponde à la loi de Fick ou au modèle de Coats et Smith, son critère (AVI-62) ou ses critères (AVI-78) et (AVI-83). C'est le critère le plus contraignant rencontré sur l'ensemble du maillage qui est retenu. Le pas de temps utilisé s'obtient alors comme le produit de ce critère avec un 'facteur de prudence' légèrement inférieur à 1.

3.5 Quelques tests

Il est difficile de construire pour le modèle de Coats et Smith des cas tests qui possèdent une solution analytique. Nous en avons imaginé deux qui nous ont essentiellement permis de vérifier la correcte programmation de notre méthode d'éléments finis.

• **Diffusion dans un matériau 'Fickien'**

L'expérience est présentée dans la figure ci-dessous. Le système est fait d'un seul matériau homogène obéissant à la loi de Fick. Il est défini par sa porosité ϕ et son coefficient de diffusion D . A l'origine des temps le profil de concentration de traceur à l'intérieur des pores est une marche de hauteur C_0 . On relève en cours de simulation la concentration de traceur sur le bord droit du système.

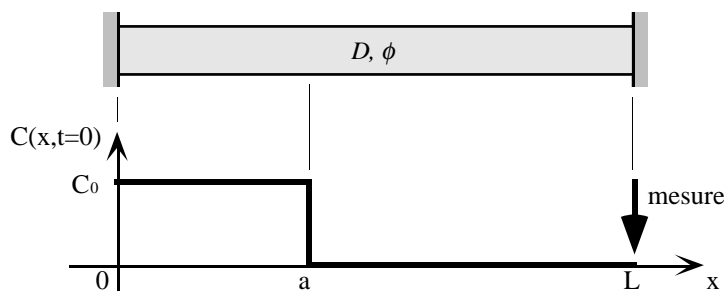


Figure AVI-5 : Diffusion d'une marche de concentration dans un matériau Fickien

Il est possible de calculer une expression analytique de $C(L, t > 0)$ à l'aide des méthodes mathématiques décrites par Crank (1956).

Nous trouvons :

$$C(L, t > 0) = C_0 \left\{ \frac{a}{L} + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{2(-1)^n}{n\pi} \sin\left(\frac{n\pi a}{L}\right) e^{-\frac{D}{\phi} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 t} \right\} \quad (\text{AVI-84})$$

Les simulations numériques de l'expérience ont été conduites avec $L = 3\text{cm}$, $a = 1\text{cm}$, $\phi = 1$, $D = 2.10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ et $C_0 = 1M$, sur des maillages de 9, 30, 99 et 300 mailles. Elles sont confrontées à la théorie dans la figure suivante.

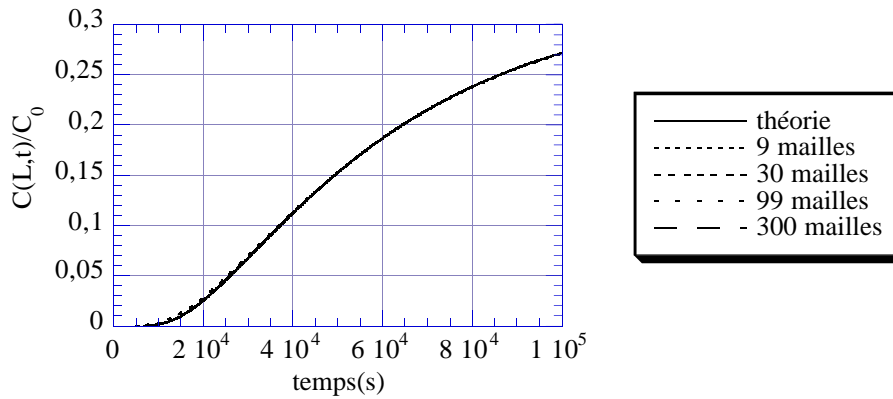


Figure AVI-6 : Confrontation simulation - théorie pour la diffusion d'une marche dans un milieu Fickien

Même avec le maillage le plus grossier, les résultats de simulation sont difficilement discernables de la prédiction théorique. Seul le zoom ci-dessous sur les tout premiers temps d'expérience permet de séparer les courbes et d'observer le phénomène de convergence des résultats numériques lorsque le pas de maillage est raffiné.

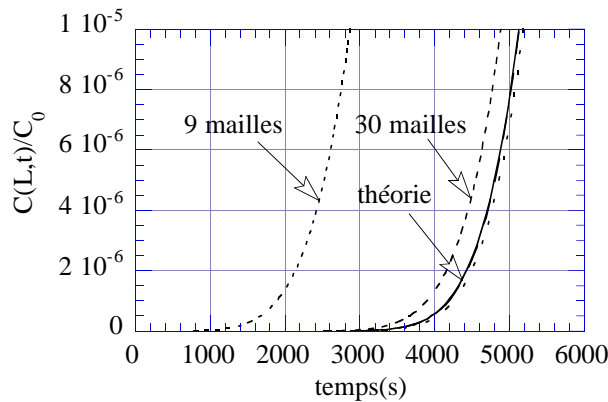


Figure AVI-7 : Confrontation simulation - théorie pour la diffusion d'une marche dans un milieu Fickien. Zoom sur les tout premiers temps d'expérience. La légende est la même que sur la figure précédente.

Au vu de ces résultats, nous avons décidé de mener toutes les simulations numériques 1D de ce travail de thèse (Annexe IV et Chapitre V) avec une finesse de maillage de 10 mailles par *mm*.

• **Diffusion dans un système composite**

Dans ce deuxième cas-test, un matériau Fickien rempli de traceur est mis en contact avec un matériau répondant à la loi de Coats et Smith. Nous suivons au cours du temps la concentration de traceur $C_1(L, t > 0)$ dans la porosité circulante sur le bord droit du système.

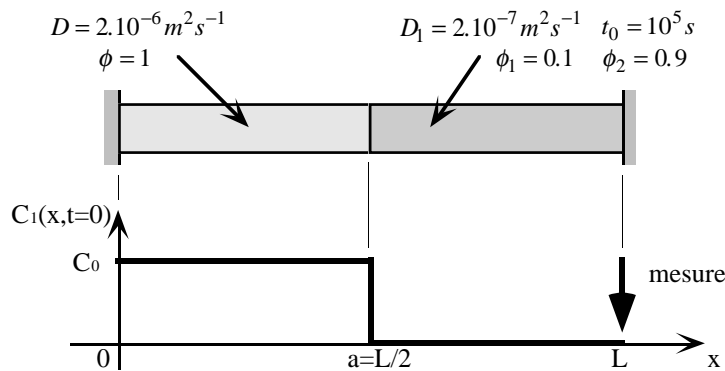


Figure AVI-8 : Diffusion d'une marche de traceur dans un système composite fait à gauche d'un matériau Fickien, et à droite, d'un matériau à double porosité de type 'Coats et Smith'.

Nous ne disposons pas ici d'expression analytique simple à laquelle nous référer. Néanmoins, nous avons fait en sorte par le choix des valeurs des diverses constantes que le transport par diffusion à travers les porosités circulantes des deux matériaux soit beaucoup plus rapide que l'échange du premier ordre entre les 2 niveaux de porosité du matériau de droite. Nous pouvons donc prédire qualitativement le comportement de notre système lors de l'expérience.

1) Dans les tout premiers temps, le traceur se répartit entre la porosité du matériau Fickien et la porosité circulante du matériau de droite. A cette échelle de temps, la porosité stagnante du matériau 'Coats et Smith' n'a pas le temps de se remplir significativement. Au terme de cette étape, la concentration mesurée est ainsi :

$$C_1(L, \text{fin des temps courts}) \approx \frac{\phi}{\phi + \phi_1} C_0 \quad (\text{AVI-85})$$

2) Dans un deuxième temps, les concentrations de traceur s'équilibrent entre les porosités stagnante et circulante. Le transport par diffusion dans les porosités circulantes est suffisamment rapide pour qu'à tout moment, les concentrations $C_1(x, t)$ et $C_2(x, t)$ puissent être considérées comme indépendantes de x . Elles évoluent alors selon :

$$\begin{cases} (\phi + \phi_1) \frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{1}{t_0} (C_2 - C_1) \\ \phi_2 \frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{1}{t_0} (C_2 - C_1) \end{cases} \quad (\text{AVI-86})$$

d'où nous tirons :

$$C_1(t) = \frac{\phi C_0}{\phi + \phi_1 + \phi_2} + \frac{\phi \phi_2 C_0}{(\phi + \phi_1)(\phi + \phi_1 + \phi_2)} e^{-\frac{t}{t_0} \left(\frac{1}{\phi + \phi_1} + \frac{1}{\phi_2} \right)} \quad (\text{AVI-87})$$

Nous avons mené une simulation du problème pour $L = 3\text{cm}$, en prenant une finesse de maillage de 10 mailles par mm . Les résultats sont confrontés ci-après à notre raisonnement qualitatif.

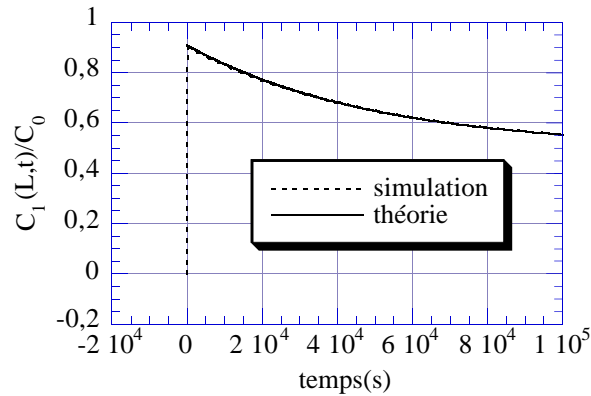


Figure AVI-9 : Diffusion d'une marche de concentration dans le système composite. Comparaison simulation-théorie.

Les données numériques rendent compte de tous les aspects prédits par notre théorie. Il y a bien aux temps courts une montée brutale de la concentration de traceur jusqu'à la valeur calculée plus haut de 0.91. Puis, une décroissance de cette concentration s'amorce, qui se superpose parfaitement à la loi monoexponentielle (AVI-87).

• Conclusion

Au vu de ces résultats, nous avons considéré le code de calcul comme validé, et nous l'avons utilisé en tant qu'outil de résolution des équations de transport de Coats et Smith dans nos études de l'Annexe IV sur les systèmes de sphères creuses, ainsi que dans celles du chapitre V sur la diffusion ionique à travers les empilements granulaires à simple et double porosité.

Références Bibliographiques

- ABRAGAM A., 1961, "Les principes du magnétisme nucléaire", Traduction Française par A. Landesman, Presses Universitaires de France, Paris, 600p.
- ABRAGAM A., BLEANEY B., 1970, "Electron paramagnetic resonance of transition ions", Clarendon Press, Oxford, 911p
- ADLER P., 1992, "Porous media", Butterworth-Heinemann series in chemical engineering, ISBN 0 7506 9236 7
- ALBERT M.S., BALAMORE D., Development of hyperpolarized noble gas MRI, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1998, **402**, pp 441-453
- ANTONIADIS T., 1998, "Détermination de paramètres structuraux de l'os trabéculaire par analyse d'images RMN à très haute résolution", Thèse Paris XI
- ATKINS P.W., 1982, "Physical Chemistry", 2nd edition, University Press, Oxford, ISBN 0-19-855151-7
- AUER B.L., AUER D., RODGERS A.L., The effect of ascorbic acid ingestion on the biochemical and physicochemical risk factors associated with calcium oxalate kidney stone formation, Clin. Chem. Lab. Med., 1998, **36**, n°3, pp 143-148
- AURIAULT J-L., Effective macroscopic description for heat conduction in periodic composites, Int. J. Heat Mass Transfer, 1983, **26**, n°6, pp 861-869
- AURIAULT J-L., Heterogeneous medium. Is an equivalent macroscopic description possible ?, Int. J., Engng Sci., 1991, **29**, n°7, pp 785-795
- AURIAULT J-L., LEWANDOWSKA J., 1993a, Homogenisation analysis of diffusion and adsorption macrotransport in porous media : macrotransport in the absence of advection, Géotechnique, **43**, n°3, pp 457-469
- AURIAULT J-L., LEWANDOWSKA J., 1993b, Macroscopic modelling of pollutant transport in porous media, Arch. Mech., **45**, n°1, pp 51-64
- AURIAULT J-L., LEWANDOWSKA J., Non-Gaussian diffusion modeling in composite porous media by homogenization: tail effect, Transport in porous media, 1995, **21**, pp 47-70
- AURIAULT J-L., LEWANDOWSKA J., Diffusion / adsorption / advection macrotransport in soils, Eur. J. Mech. A/Solids, 1996, **15**, n°4, pp 681-704
- AURIAULT J-L., LEWANDOWSKA J., 1997a, Effective diffusion coefficient: From homogenization to experiment, Transport in porous media, **27**, pp 205-223
- AURIAULT J-L., LEWANDOWSKA J., 1997b, Diffusion non linéaire en milieu poreux, C.R. Acad. Sci. Paris, 1997, **324**, Iib, pp 293-298

- AURIAULT J-L., ROYER P., Double conductivity media: a comparison between phenomenological and homogenization approaches, *Int. J. Mass Transfer*, 1993, **36**, n°10, pp 2613-2621
- BAI M., ELSWORTH D., ROEGIERS J-C., Multiporosity/Multipermeability approach to the simulation of naturally fractured reservoirs, *Water Resources Research*, 1993, **29**, n°6, pp 1621-1633
- BAI M., ELSWORTH D., On the modeling of miscible flow in multi-component porous media, *Transport in porous Media*, 1995, **21**, pp 19-46
- BAI M., ROEGIERS J-C., Triple-porosity analysis of solute transport, *Journal of Contaminant Hydrology*, 1997, **28**, pp 247-266
- BAIN A.D., Coherence levels and coherence pathways in NMR. A simple way to design phase cycling procedures, *Journal of Magnetic Resonance*, 1984, **56**, pp 418-427
- BALABANE M., FRISCH M., 1996, "Vibrations propres et diffusions. Analyse spectrale de l'opérateur de Laplace", Notes de cours de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris
- BAMBERGER A., 1994, "Analyse, optimisation et filtrage numériques. Compléments : équation de la chaleur", 72p, Cours de l'École Polytechnique
- BARKER P., FREEMAN R., Pulsed Field Gradients in NMR. An alternative to phase cycling, *Journal of Magnetic Resonance*, 1985, **64**, pp 334-338
- BAROGHEL-BOUNY V., CHAUSSADENT T., Caractérisation de la texture d'un béton durci à partir des isothermes de sorption de vapeur d'eau, *Bull. liaison Labo. P. et Ch.*, 1993, **18 7** pp 69-75
- BARRETT L.K., YUST C.S., Some fundamental ideas in topology and their application to problems in metallography, *Metallography*, 1970, **3**, pp 1-33
- BARRETT E.P., JOYNER L.G., HALENDA P.P., The determination of pore volume and area distribution in porous substances. Computations from nitrogen isotherms, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73** pp 373-380
- BARUCHEL J., "Absorption and phase X-Ray imaging to investigate porous materials", Ecole des Houche sur les Matériaux Poreux Désordonnés, 4-8 octobre 1999
- BENDEL P., Spin-echo attenuation by diffusion in nonuniform field gradients, *Journal of magnetic Resonance*, 1990, **8 6** pp 509-515
- BERGMAN D.J., Diffusion eigenstates of a porous medium with interface absorption, *Phys. Rev. E*, 1997, **55**, n°4, pp 4235-4244
- BERGMAN D.J., DUNN K-J., Theory of diffusion in a porous medium with applications to pulsed field gradient NMR, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, n°13, pp 9153-9156
- BERGMAN D.J., DUNN K-J., Self-diffusion in a periodic porous medium with interface adsorption, *Phys. Rev. E*, 1995, **51**, n°4, pp 3401-3416
- BERTRAND J., 1888, *Calcul des probabilités*, pp 4-5, Gauthier Villars, Paris
- BHATTACHARYA A., MAHANTI S.D., CHAKRABARTI A., Diffusion and magnetic relaxation in model porous media, *Phys. Rev. B*, 1996, **53**, n°17, pp 11495-11503
- BIRKHOFF R.D., TURNER J.E., ANDERSON V.E., FEOLA V.E., HAMM N., The determination of LET spectra from energy-proportional pulse-height measurements. I. Track-length distributions in cavities, *Health Physics*, 1970, **18**, pp 1-14

- BLICHARSKI J.S., Nuclear magnetic relaxation in rotating frame, *Acta Physica Polonica*, 1972, **A41**, n°2, pp 223-236
- BLOCH F., *Phys. Rev.*, 1946, **70** pp 460
- BOBROFF S., 1996, "Caractérisation de milieux poreux par RMN et IRM", Thèse Université Paris VII
- BODENHAUSEN G., KOGLER H., ERNST R.R., Selection of coherence-transfer pathways in NMR pulse experiments, *Journal of Magnetic Resonance*, 1984, **58**, pp 370-388
- BOULEAU N., 1988, "Processus stochastiques et applications", Hermann, Paris
- BOURKE P.J., JEFFERIES N.L., LEVER D.A., LINEHAM T.R., "Mass transfer mechanisms in compacted clays", dans *Geochemistry of clay-pore fluid interactions*, 1993, édité par Manning D.A.C., Hall P.L., et Hughes C.R., publié par Chapman & Hall, London, ISBN 0 412 48980 5
- BRAUN S., KALINOWSKI H-O., BERGER S., 1998, "150 and more basic NMR experiments : a practical course", Wiley-VCH, 596 p., ISBN 3-527-29512-7
- BROOKER H.R., HINSHAW W.S., Thin-Section NMR Imaging, *Journal of Magnetic Resonance*, 1978, **30**, pp 129-131
- BROWN W.F., Solid Mixture Permittivities, *Journal of Chemical Physics*, 1955, **23**, n°8, pp 1514-1517
- BROWNSTEIN K.R., TARR C.E., Spin-Lattice Relaxation in a system governed by diffusion, *Journal of Magnetic Resonance*, 1977, **26**, pp 17-24
- BROWNSTEIN K.R., TARR C.E., Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells, *Phys. Rev. A*, 1979, **19**, n°6, pp 2446-2453
- BRUN M., LALLEMAND A., QUINSON J-F., EYRAUD C., A new method for the simultaneous determination of the size and the shape of pores : the thermoporometry, *Thermochimica Acta*, 1977, **21**, pp 59-88
- BRUNAUER S., EMMETT P.H., TELLER E.J., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, p 309
- BURGANOS V.N., Gas diffusion in random binary media, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 16, pp 6772-6779
- CAHN J.W., FULLMAN R.L., On the use of lineal analysis for obtaining particle size distribution functions in opaque samples, *Trans. AIME*, 1956, **206**, pp 610-612
- CALLAGHAN P.T., 1991, *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*, Clarendon Press, Oxford, 492p., ISBN 0-19-853944-4
- CALLAGHAN P.T., COY A., MAC GOWAN D., PACKER K.J., ZELAYA F.O., Diffraction-like effects in NMR diffusion studies of fluids in porous solids, *Nature*, 1991, **351**, pp 467-469
- CALLAGHAN P.T., TROTTER C.M., JOLLEY K.W., A pulsed field gradient system for a Fourier transform spectrometer, *Journal of Magnetic Resonance*, 1980, **37**, pp 247-259
- CANET D., 1991, "La RMN, concepts et méthodes", Masson, Paris, 274p.
- CANTREL L., FULCONIS J-M., CHOPIN-DUMAS J., Voltametric analysis of iodide and diffusion coefficients between 25 and 85°C, *Journal of Solution Chemistry*, 1998, **27**, n°4, pp 373-393

- CARR H.Y., PURCELL E.M., Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments, *Physical Review*, 1954, **94**, n°3, pp 630-638
- CASE T.A., DURNEY C.H., AILION D.C., CUTILLO A.G., MORRIS A.H., A mathematical model of diamagnetic line broadening in lung tissue and similar heterogeneous systems: calculations and measurements, *Journal of magnetic resonance*, 1987, **7 3** pp 304-314
- CHACHATY C., KORB J-P., VAN DER MAAREL J.R.C., BRAS W., QUINN P., Fractal structure of a cross linked polymer resin: a small-angle X-ray scattering, pulsed field gradient, and paramagnetic relaxation study, *Phys. Rev. B*, 1991, **44**, n°10, pp 4778-4793
- CHAUSSADENT T., PLATRET G., LAVARENNE R., RAOOF A., GUILBAUD J-P., Sorption de vapeur d'eau et thermoporométrie : étude de la texture de matériaux modèles et perspectives d'application aux bétons, *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, 1997, **208**, pp 67-74
- CHEN C-T., LI S-H., Radionuclide transport in fractured porous media-analytical solutions for a system of parallel fractures with a constant inlet flux, *Waste management*, 1997, **17**, n°1, pp 53-64
- COATS K.H., SMITH B.D., Dead-end pore volume and dispersion in porous media, *Soc. Pet. Eng. J.*, *Trans AIME*, 1964, **231**, pp 73-84
- COKER D.A., TORQUATO S., 1995a, Simulation of diffusion and trapping in digitized heterogeneous media, *J. Appl. Phys.*, **7 7** n°3, pp 955-964
- COKER D.A., TORQUATO S., 1995b, Extraction of morphological quantities from a digitized medium, *J. Appl. Phys.*, **7 7** n°12, pp 6087-6099
- COLEMAN R., Random path through convex bodies, *J. Appl. Prob.*, 1969, **6**, pp 430-441
- COLEMAN R., Line section sampling of Wicksell's corpuscles, *Acta Stereol.*, 1987, **6/1**, pp 33-36
- CORREA A.C., PANDE K.K., RAMEY Jr H.H., BRIGHAM W.E., Prediction and interpretation of miscible displacement performance using a transverse matrix dispersion model, 62nd Annual Technical Conference and Exhibition of the SPE, Dallas, September 27-30, 1987
- CORY D.G., GARROWAY A.N., Measurement of translational displacement probabilities by NMR: an indicator of compartmentation, *Magnetic Resonance in Medicine*, 1990, **14**, pp 435-444
- COSTER M., CHERMANT J-L, 1985, "Précis d'analyse d'image", Editions du CNRS
- COTTS R.M., HOCH M.J.R., SUN T., MARKERT J.T., Pulsed field gradient stimulated methods for improved NMR diffusion measurements in heterogeneous systems, *Journal of Magnetic Resonance*, 1989, **8 3** pp 252-266
- COUSIN I., "Reconstruction 3D par coupes sériées et transport de gaz dans un milieu poreux. Application à l'étude d'un sol argilo-limoneux", 1996, Thèse Université d'Orléans
- COUSIN I., LEVITZ P., BRUAND A., Three-dimensional analysis of a loamy-clay soil using pore and solid chord distributions, *European Journal of Soil Science*, 1996, **47**, pp 439-452
- COUSSOT P., Pore size NMR imaging, *Magnetic Resonance Imaging*, 1998, **16**, N°5/6, pp 621-623
- CRANK J., 1956, "Mathematics of diffusion", Oxford University Press
- CRESPIN M., 1999, Communication privée

- CRUZ-ORIVE L.M., Stereology of single objects, *Journal of microscopy*, 1997, **18 6** n°2, pp 93-107
- CULE D., TORQUATO S., Generating random media from limited microstructural via stochastic optimization, *Journal of Applied Physics*, 1999, **8 6** n°6, pp 3428-3437
- DARCY H., 1856, "Les fontaines publiques de la ville de Dijon", Victor Dalmont, Paris
- DAUTRAY R., LIONS J.L., 1985, "Analyse mathématique et calcul numérique pour les sciences et les techniques", Masson
- DEANS H.A., A mathematical model for dispersion in the direction of flow in porous media, *Soc. Pet. Eng. J.*, 1963, **3**, pp 49-52
- DEBYE P., HÜCKEL E., *Physik Zeit.*, 1923, **24**, 185 (et/ou 305), cité par Hill (1960)
- DE GENNES, Transfert d'excitation dans un milieu aléatoire, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 1982, t. **295**, Série II, pp 1061-1064
- DE HOFF R.T., The quantitative estimation of mean surface curvature, *Transaction of the metallurgical society of AIME*, 1967, **239**, pp 617-621
- DE HOFF R.T., AIGELTINGER E.H., CRAIG K.R., Experimental determination of the topological properties of three-dimensional microstructures, *Journal of microscopy*, 1972, **95**, n°1, pp 69-91
- DELVILLE A., LETELLIER M., Structure and dynamics of simple liquids in heterogeneous condition: An NMR study of the clay-water interface, *Langmuir*, 1995, **11**, n°4, pp 1361-1367
- DERJAGUIN B., *Comptes rendus de l'académie des sciences de l'URSS*, 1948, **7**, 623
- DOGU G., SMITH J.M., A dynamic method for catalyst diffusivities, *AIChE Journal*, 1975, **21**, n°1, pp 58-61
- DOGU T., Diffusion and reaction in catalyst pellets with bidisperse pore size distribution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37**, pp 2158-2171
- D'ORAZIO F., TARCZON J.C., HALPERIN W.P., EGUCHI K., MIZUSAKI T., Application of nuclear magnetic resonance pore structure analysis to porous silica glass, *J. Appl. Phys.*, 1989, **65**, n°2, pp 742-751
- D'ORAZIO F. BHATTACHARJA S., HALPERIN W.P., EGUCHI K., MIZUSAKI T., Molecular diffusion and nuclear-magnetic-resonance relaxation of water in unsaturated porous silica glass, *Phys. Rev. B*, 1990, **42**, n°16, pp 9810-9818
- DUNN K.-J., BERGMAN D.J., Self diffusion of nuclear spins in a porous medium with a periodic microstructure, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, n°8, pp 3041-3054
- EINS S., Curvature of lines in digitized images, *Acta Stereol.*, 1990, **9/2**, pp 183-188
- ERNST R. R., BODENHAUSEN G., WOKAUN A., 1987, "Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions", 610 p., Clarendon Press, Oxford, ISBN 0-19-855629-2
- FAYON F., 1998, "Caractérisation du rôle structural du plomb dans les matrices vitreuses : Approche par RMN haute résolution solide mono et bidimensionnelle", Thèse Université d'Orléans
- FAYON F., 1999, Communication privée
- FICK A., *Pogg. Ann.*, 1855, **94**, 59

- FORDHAM E.J., GIBBS S.J., HALL L.D., Partially restricted diffusion in a permeable sandstone: observations by stimulated echo PFG NMR, *Magnetic Resonance Imaging*, 1994, **12**, n°2, pp 279-284
- FRANCY O., FRANCOIS R., Measuring chloride diffusion coefficients from non-steady state diffusion tests, *Cement and Concrete Research*, 1998, **28**, n°7, pp 947-953
- FRICKE H., A mathematical treatment of the electric conductivity and capacity of disperse systems, *Phys. Rev.*, 1924, **24**, pp 575-587
- FRISCH M., 1993, "Modélisation fractale. Analyse et applications", Notes de cours de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris
- GAUTHIER C., BORGOTTI J-C., SADOUDI A., Sur les distributions de temps de séjour d'un fluide dans des empilements de billes de verre de deux tailles : importance de la mise en place, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1988, **306**, Série II, pp 1309-1312
- GAUTHIER C., 1997, Communication Privée
- GIBBS S.J., JOHNSON C.S. Jr, A PFG NMR experiment for accurate diffusion and flow studies in the presence of eddy-currents, *Journal of magnetic resonance*, 1991, **93**, pp 395-402
- GIST G.A., THOMPSON A.H., KATZ A.J., HIGGINS R.L., Hydrodynamic dispersion and pore geometry in consolidated rock, *Phys. Fluids A*, 1990, **2**, n°9, pp 1533-1544
- GMIRA A., 1999, "Transfert hydrique dans les pâtes de ciment durcies en régime insaturé", rapport de stage, DEA Structure et Propriétés Multiéchelles des Matériaux, Université d'Orléans
- GRANDINETTI P.J., Cours donné à l'école des Houches, mai 1997
- GRISCOM D.L., "Electron Spin Resonance" dans "Glass science and technology, vol. 4B, advances in structural analysis" pp 151-250, Uhlmann, 1989, 384p., ISBN 0-12-706707-8
- GUEGUEN Y., PALCIAUSKAS V., "Introduction à la physique des roches", 1992, Hermann, ISBN 2 7056 6138 0
- GUINIER A., FOURNET G., 1955, "Small Angle Scattering of X-Rays", John Wiley, New-York
- GUPTA V., NIVARTHI S.S., McCORMICK A.V., DAVIS H.T., Evidence for single file diffusion of ethane in the molecular sieve AlPO₄-5, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **247**, pp 596-600
- GUYON E., HULIN J-P., Mélange et désordre figé, *Pour la Science*, 1998, n°249, pp 70-77
- GWO J-P., JARDINE P.M., WILSON G.V., YEH G.T., A multiple-pore-region concept to modeling mass transfer in subsurface media, *Journal of hydrology*, 1995, **164**, pp 217-237
- GWO J-P., O'BRIEN R., JARDINE P.M., Mass transfer in structured porous media: embedding mesoscale structure and microscale hydrodynamics in a two region model, *Journal of Hydrology*, 1998, **208**, pp 204-222
- HAHN E.L., Spin Echoes, *Physical Review*, 1950, **80** n°4, pp 580-594
- HANSEN J.P., Mc DONALD I.R., 1986, "Theory of simple liquids", deuxième édition, Academic Press, 556p.
- HASHIMOTO N., MOFFAT A.J., SMITH J.M., Diffusivities in catalyst pellets with bidisperse pores, *AIChE Journal*, 1976, **22**, n°5, pp 944-945

- HASHIN Z., SHTRIKMAN S., A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials, *Journal of applied physics*, 1962, **33**, n°10, pp 3125-3131
- HASHIN Z., SHTRIKMAN S., A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials, *J. Mech. Phys. Solids*, 1963, **11**, pp 127-140
- HAWORTH W.N., The constitution of ascorbic acid, *Chem. Ind. (London)*, 1933, **52**, pp 482-485
- HAWORTH W.N., HIRST E.L., The chemistry of ascorbic acid (Vitamin C) and its analogues, *Ergeb. Vitamin-u, Hormonforsch.*, 1939, **2**, pp 160-191
- HILL T.L., 1960, "An introduction to statistical thermodynamics", Dover Publications, Inc., New York, 508 p., ISBN 0-486-65242-4
- HOMENTCOVSKI D., GHERGUT I., MARINOSCHI G., VEREECKEN H., JAEKEL V., Asymptotic solutions for two-site non-equilibrium transport, *Acta Mechanica*, 1998, **129**, pp 127-132
- HOROWITZ M., Probability of random paths across elementary geometrical shapes, *J. Appl. Prob.*, 1965, **2**, pp 169-177
- HROVAT M.I., WADE C.G., 1981a., NMR pulsed-gradient diffusion measurement. I spin-echo stability and gradient calibration, *Journal of Magnetic Resonance*, **44**, pp 62-75
- HROVAT M.I., WADE C.G., 1981b, NMR pulsed-gradient diffusion measurement. II residual gradients and lineshape distortions, *Journal of Magnetic Resonance*, **45**, pp 67-80
- HUIZENGA D.G., SMITH D.M., Knudsen diffusion in random assemblage of uniform spheres, *AIChE Journal*, 1986, **32**, n°1, pp 1-6
- HULIN J.P., PLONA T.J., Echo tracer dispersion in porous media, *Phys. Fluids A*, 1989, **1**, 1341
- JACQUET C., GAUTHIER C., THOMAS G., Geometric characterisation of porous textures in sintered glass bead packing through image analysis, mercury porosimetry and gravimetry, *Powder Technology*, 1994, **80** pp 73-81
- JERSCHOW A., MÜLLER N., Efficient simulation of coherence transfer pathway selection by phase cycling and pulsed field gradients in NMR, *Journal of Magnetic Resonance*, 1998, **134**, pp 17-29
- JOUANOT P., JERNOT J-P., GUYON E., Etude de la connexité de structures aléatoires, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1995, **321**, Série II b, pp 425-430
- KARAM G.N., TONYAN T.D., Fractal morphology of cement foams, *Material Letters*, 1993, **16**, pp 278-280
- KARGER J., HEINK W., The propagator representation of molecular transport in microporous cristallites, *Journal of Magnetic Resonance*, 1983, **51**, pp 1-7
- KARGER J., PFEIFER H., HEINK W., Principles and application of self-diffusion measurements by nuclear magnetic resonance, *Advances in magnetic resonance*, 1988, **12**, pp 1-89
- KARGER J., PFEIFER H., RUDTSCH S., The influence of internal magnetic field gradients on NMR self-diffusion measurements of molecules adsorbed on microporous crystallites, *Journal of Magnetic Resonance*, 1989, **85** pp 381-387

- KARLICEK R.F., LOWE I.J., A modified pulsed gradient technique for measuring diffusion in the presence of large background gradients, *Journal of Magnetic Resonance*, 1980, **37**, pp 75-91
- KEELER J., HEUHAUS D., Comparison and evaluation of methods for two-dimensional NMR spectra with adsorption-mode lineshape, *Journal of Magnetic Resonance*, 1985, **63**, pp 454-472
- KEELER J., Phase cycling procedures in multiple pulse NMR spectroscopy of liquids, dans "Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids - Chemical Applications", 1990, pp 103-129, Granger P. & Harris R.K. (Eds.), Kluwer Academic Publishers, NATO ASI Series
- KINNEY J.H., NICHOLS M.C., X-Ray tomographic microscopy (XTM) using synchrotron radiation, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1992, **22**, pp 121-152
- KIM J-H, OCHOA J.A., WHITAKER S., Diffusion in anisotropic porous media, *Transport in Porous Media*, 1987, **2**, pp 327-356
- KIM I.C., TORQUATO S., Determination of the effective conductivity of heterogeneous media by brownian motion simulation, *J. Appl. phys.*, 1990, **68**, n°8, pp 3892-3903
- KIMMICH R., WEBER H.W., NMR relaxation and the orientational structure factor, *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, n°18, pp 11788-11794
- KIMURA M., SATO M., MURASE T., TSUKAHARA K., Kinetic studies of the reaction of nitrous acid with iodide ion in the presence of molecular oxygen in an acid solution, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, **66**, n°10, pp 2900-2906
- KIRKPATRICK, *Rev. Mod. Phys.*, 1973, **45**, p 574
- KITTEL C., 1976, "Introduction to solid state physics", John Wiley & Sons, Inc. New York
- KOPLIK J., Homogenization and effective medium methods for transport in disordered granular systems, 1991, "Physics of Granular Media", Ecole des Houches, édité par Bideau et Dodds, pp 215-234
- KORB J-P., DELVILLE A., XU S., DEMEULENAERE G., COSTA P., JONAS J., *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, n°8, pp 7074-7081
- KORITA J., Theory and applications of ion-selective electrodes, Part II, *Analytica Chimica Acta*, 1977, **91**, pp 1-85
- KORYTA J., DVORAK J., 1987, "Principles of electrochemistry", John Wiley & Sons, 440 p., ISBN 0 471 91211 5
- KONTOYANNAKOS J., MOODY G.J., THOMAS J.D.R., The detection limit of the orion iodide/silver ion-selective electrode, *Analytica Chimica Acta*, 1976, **85** pp 47-53
- KRYNICKI K., GREEN C.D., SAWYER D.W., Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water, *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 1978, **66**, pp 199-208
- KUBIN M., Beitrag zur Theorie der Chromatographie, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1965, **30**, pp 1104-1118
- KUCERA E., Contribution to the theory of chromatography. Linear non equilibrium elution chromatography, *Journal of Chromatography*, 1965, **19**, pp 237-248
- LAFOLIE F., HAYOT CH., SCHWEICH D., Experiments on solute transport in aggregated porous media: are diffusions within aggregates and hydrodynamics dispersion independent ?, *Transport in porous media*, 1997, **29**, pp 281-307

- LAPIDUS L., AMUNDSON N.R., Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns, *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, pp 984-988
- LARROUTUROU B., LIONS P-L., 1994, "Méthodes mathématiques pour les sciences de l'ingénieur : optimisation et analyse numérique", 235p, Editions de l'Ecole Polytechnique, ISBN 2-7302-0312-5
- LATOUR L.L., LI L., SOTAK C.H., Improved PFG stimulated echo for the measurement of diffusion in inhomogeneous fields, *Journal of magnetic resonance, Series B*, 1993, **101**, pp 72-77
- LE BIHAN D., 1985, "Imagerie par résonance magnétique", Masson, Paris
- LE DOUSSAL P., SEN P.N., Decay of nuclear magnetization by diffusion in a parabolic magnetic field: an exactly solvable model, *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, n°6, pp 3465-3485
- LEBON L., OGER L., LEBLOND J., HULIN J.P., MARTYS N.S., SCHWARTZ L.M., Pulsed gradient NMR measurements and numerical simulation of flow velocity distribution in sphere packings, *Phys. Fluids*, 1996, **8**, n°2, pp 293-301
- LEVER D.A., BRADBURY M.H., HEMINGWAY S.J., The effect of dead-end porosity on rock-matrix diffusion, *Journal of Hydrology*, 1985, **80** pp 45-76
- LEVITZ P., Morphology of biphasic random media: chord distributions and 2 point correlation functions, 1996, in "Characterisation of porous solids IV", Mc Enaney & al. Eds., Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, ISBN 0-85404-782-4
- LEVITZ P., From Knudsen diffusion to Levy walks, *Europhysics Letters*, 1997, **39**, n°6, pp 593-598
- LEVITZ P., TCHOUBAR D., Disordered porous solids : from chord distributions to small angle scattering, *J. phys. I France*, 1992, **2**, pp 771-790
- LEVITZ P., 1997, Communication privée
- LEVITZ P., Off-lattice reconstruction of porous media: critical evaluation, geometrical confinement and molecular transport, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, **76-77** pp 71-106
- LEVITZ P., 2001, Communication privée
- LEVITZ P., KORB J-P., BRYANT R.G., Molecular diffusion in disordered interfacial media as probed by pulsed field gradients and nuclear magnetic relaxation dispersion, *J. Chim. Phys.*, 1999, **96**, pp 1494-1505
- LEVITZ P., PASQUIER V., COUSIN I., Off lattice reconstructed biphasic media using gaussian random field: evaluation for different disordered porous solids, 1996, in "Characterisation of porous solids IV", Mc Enaney & al. Eds., Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, ISBN 0-85404-782-4
- LIDZBA D., AURIAULT J-L., Gas filtration through porous coal medium. Effect of the gas constrained in micropores, *Arch. Mech.*, 1996, **48**, n°3, pp 447-473
- LOGINOVA L.P., BAZILYANSKAYA V.D., Iodide buffer systems for the calibration of iodide-selective electrodes, *Analytica Chimica Acta*, 1995, **307**, pp 37-41
- LU B., TORQUATO S., General formalism to characterize the microstructure of polydispersed random media, *Phys. Rev. A*, 1991, **43**, n°4, pp 2078-2080
- LU B., TORQUATO S., Chord-length and free-path distribution functions for many-body systems, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, n°8, pp 6472-6482

- MAJUMDAR S., GORE J., Studies of diffusion in random fields produced by variations in susceptibility, *Journal of magnetic resonance*, 1988, **7** pp 41-55
- MAGGION R., 1992, "Etude de l'évolution microtexturale de pâtes de silicate tricalcique hydraté", Thèse de l'Université d'Orléans
- MAGNICO P., LEROY C., BOUCHAUD J.P., GAUTHIER C., HULIN J.P., Tracer dispersion in porous media with a double porosity, *Phys. Fluids A*, 1993, **5**, n°1, pp 46-57
- MAINGUY M., 1998, Communication privée
- MAIR R.W., CORY D.G., PELED S., TSENG C-H., PATZ S., WALSWORTH R.L., Pulsed-field-gradient measurements of time-dependant gas diffusion, *Journal of magnetic resonance*, 1998, **135**, pp 478-486
- MAIR R.W., HÜRLIMANN M.D., SEN P.N., SCHWARTZ L.M., PATZ S., WALSWORTH R.L., Tortuosity and the effects of finite pulse widths on Xenon gas diffusion NMR studies of porous media, *Magnetic Resonance Imaging*, 2001, à paraître
- MANDELBROT B., 1982, "The fractal geometry of nature", Freeman, San Francisco
- MANSFIELD P., Proton spin imaging by nuclear magnetic resonance, *Contemp. Phys.*, 1976, **17**, n°6, pp 553-576
- MANSFIELD P., GRANNELL P.K., "Diffraction" and microscopy in solids and liquids by NMR, *Phys. Rev. B*, 1975, **12**, n°9, pp 3618-3634
- MATSUYAMA H., TERAMOTO M., SUZUKI K., Simulation of solute diffusion through porous media, *Separation science and technology*, 1997, **32**, n°14, pp 2349-2366
- MAXWELL J.C., 1891, *Treatise on Electricity and Magnetism*, Vol I, 2nd edn, Clarendon Press, Oxford, ré-édition de 1998
- Mc DANIEL P.L., COE C.G., KARGER J., MOYER J.D., Direct observation of N₂ self-diffusion in zeolitic adsorbents using ¹⁵N PFG NMR, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, pp 16263-16267
- Mc PHEDRAN R.C., MILTON G.W., Bounds and exact theories for the transport properties of inhomogeneous media, *Appl. Phys. A*, 1981, **26**, pp 207-220
- MEIBOOM S., GILL D., Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times, *The review of scientific instruments*, 1958, **29**, n°8, pp 688-691
- MENZEL O., SCHARFENBERG R., HESSE D., Characterization of porous media by digital image processing, *Chem. Eng. Technol.*, 1998, **21**, n°3, pp 248-253
- MERING J., TCHOUBAR D., Interprétation de la diffusion centrale des rayons X par les systèmes poreux. I, *Journal of applied crystallography*, 1968, **1**, 153-165
- MEYERHOFF K., HESSE D., Determination of effective macropore diffusion coefficients by digital image processing, *Chem. Eng. Technol.*, 1997, **20**, pp 230-239
- MILES R.E., DAVY P., Precise and general conditions for the validity of a comprehensive set of stereological fundamental formulae, *Journal of Microscopy*, 1976, **107**, pp 211-226
- MILTON G.W., Bounds on the electromagnetic, elastic, and other properties of two-components composites, *Phys. Rev. Lett.*, 1981, **46**, n°8, pp 542-545
- MILTON G.W., Bounds on the elastic and transport properties of two-component composites, *J. Mech. Phys. Solids*, 1982, **30**, pp 177-191

- MITRA P.P., SEN P.N., SCHWARTZ L.M., LE DOUSSAL P., Diffusion propagator as a probe of the structure of porous media, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**, n° 24, pp 3555-3558
- MITRA P.P., SEN P.N., SCHWARTZ L.M., Short time behavior of the diffusion coefficient as a geometrical probe of porous media, *Phys. Rev B*, 1993, **47**, pp 8565
- MITROPOULOS A.C., HAYNES J.M., RICHARDSON R.M., KANELLOPOULOS N.K., Characterisation of porous glass by adsorption of dibromomethane in conjunction with small angle scattering, *Phys. Rev. B*, 1995, **52**, pp 10035-10042
- NACHER P.-J., TASTEVIN G., Spin polarised ³He gas for NMR imaging, *Physica B*, 2000, **28 4-28 8**pp 2053-2054
- NIVARTHI S.S., McCORMICK A.V., DAVIS H.T., Diffusion anisotropy in molecular sieves. A fourier transform PFG NMR study of methane in AlPO₄-5, *Chemical Physics Letters*, 1994, **229**, pp 297-301
- NKEDI-KIZZA P., BIGGAR J.W., VAN GENUCHTEN M.T., WIERENGA P.J., SELIM H.M., DAVIDSON J.M., NIELSEN D.R., Modeling tritium and chloride 36 transport through an aggregated oxisol, *Water Resources Research*, 1983, **19**, n°3, pp 691-700
- OLDMIXON E.H., BUTLER J.P., HOPPIN F.G., Semi-automated measurement of true chord length distributions and moments by video microscopy and image analysis, *Journal of microscopy*, 1994, **17 5** n°1, pp 60-69
- ONSAGER L., Theories and problems of liquid diffusion, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 1945, **46**, pp 241-265
- PASQUIER V., 1995, "Dynamique et relaxation en milieu confiné-Application à la relaxation magnétique du ¹²⁹Xe dans le Vycor", Thèse Université d'Orléans
- PELLENQ R.J-M., 1998, Communication privée
- PELLENQ R.J-M., LEVITZ P., 1999, Communication privée
- PELLENQ R.J-M., RODTS S., LEVITZ P.E., A grand canonical Monte-Carlo study of Argon adsorption/condensation in mesoporous silica glasses: application to the characterisation of porous materials, in *Proceedings of the MRS Fall Meeting 2000*, à paraître en 2001
- PELLENQ R.J-M., RODTS S., PASQUIER V., DELVILLE A., LEVITZ P., A grand canonical monte-carlo simulation study of Xenon adsorption in a Vycor-like porous matrix, *Adsorption*, 2000, **6**, pp 241-249
- PEYRIN F., SALOME-PATEYRON M., LAVAL-JEANTET A.M., GIMENEZ G., BARUCHEL J., Microtomographie 3D par rayonnement synchrotron : l'étude architecturale osseuse, *Bulletin de la SFP*, 1997, **109**, pp 4-6
- PHILIPPOT S., KORB J.P., PETIT D., ZANNI H., Analysis of microporosity and setting of reactive powder concrete by proton nuclear relaxation, *Magnetic Resonance Imaging*, 1998, **16**, n°5/6, pp 515-519
- PIQUEMAL J., On the modelling of miscible displacements in porous media with stagnant fluid, *Transport in Porous Media*, 1992, **8**, pp 243-262
- PIVETEAU D., DELSUC M-A., LALLEMAND J-Y., A new approach to phase-cycling schemes : the "screw-pulse" concept; *Journal of Magnetic Resonance*, 1985, **63**, pp 255-270
- POTHUAUD L., 2000, "Corrélation entre la microarchitecture 3D et la projection radiographique de l'os trabéculaire : relation à l'ostéoporose", Thèse de l'Université d'Orléans
- QUINTANILLA J., TORQUATO S., Local volume fraction fluctuations in periodic heterogeneous media, *Journal of Chemical Physics*, 1999, **110**, n°6, pp 3215-3219

- RAY C., ELLSWORTH D., VALOCCHI A.J., BOAST C.W., An improved dual porosity model for chemical transport in macroporous soils, *Journal of hydrology*, 1997, **193**, pp 270-292
- RENAULT P., Theoretical studies of mercury intrusion in some networks: testing the applicability of mercury intrusion in the size characterisation of the lacunar pore space of soil samples, *Transport in Porous Media*, 1988, **3**, pp 529-547
- RODTS S., 1996, "Rapport scientifique de stage long", Document interne Aerospatiale Suresnes, DCR/B-71846/1-96, 104 p.
- ROLLET A-L., 2000, "Etude des propriétés physico-chimiques d'ions dans un milieu poreux chargé : exemple du Nafion", Thèse Paris VI
- ROSE D.A., Water movement in porous materials: Part 2-The separation of the components of water movement, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1963, **14**, pp 491-496
- ROUQUEROL J., DAVY L, Automatic gravimetric apparatus for recording the adsorption isotherms of gases or vapours onto solids, *Thermochimica Acta*, 1978, **103**, pp 391-397
- ROZENBAUM O., 1999, "Etude de l'influence de la texture sur l'émissivité spectrale de matériaux poreux semi-transparents à haute température", Thèse Université d'Orléans
- RYU S., "Orientational dependence of surface relaxation and the origin of its enhancement at low frequencies", Fifth international meeting on recent advances in MR applications to porous media, 9-11 october 2000, Bologna, Italy
- SADOUKI H., VAN MIER J.G.M., Meso-level analysis of moisture flow in cement composites using a lattice-type approach, *Materials and structures*, 1997, **30**, pp 579-587
- SAHIMI M., 1995, "Flow and transport in porous media and fractured rock", 482p, VCH, ISBN 3-527-29260-8
- SAPOVAL B., GOBRON T., MARGOLINA A., Vibrations of fractal drums, *Physical Review Letters*, 1991, **67**, n°21, pp 2974-2977
- SARDIN M., SCHWEICH D., LEIJ F.J., VAN GENUCHTEN M.T., Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review, *Water Resources research*, 1991, **27**, n°9, pp 2287-2307
- SCHARFENEKER A., ARDELEAN I., KIMMICH R., Diffusion measurements with the aid of nutation spin echoes appearing after two inhomogeneous radiofrequency pulses in inhomogeneous magnetic field, *Journal of Magnetic Resonance*, 2001, **148**, pp 363-366
- SCHWARTZ L.M., SEN P.N., MITRA P.P., Simulations of pulsed field gradient spin-echo measurements in porous media, *Magnetic Resonance Imaging*, 1994, **12**, n°2, pp 241-244
- SCHWARTZ L.M., HURLIMANN M.D., DUNN K-J., MITRA P.P., BERGMAN D.J., Restricted diffusion and the return to origin probability at intermediate and long times, *Phys. Rev. E*, 1997, **55**, n°4, pp 4225-4234
- SCOTT D.S., DULLIEN F.A.L., Diffusion of ideal gases in capillaries and porous solids, *AICHe Journal*, 1962, **8**, n°1, pp 113-117
- SEN P.N., HURLIMANN M.D., DE SWIET T.M., Debye-Porod law of diffraction for diffusion in porous media, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, n°1, pp 601-604
- SEN P.N., SCHWARTZ L.M., MITRA P.P., HALPERIN B.I., Surface relaxation and the long-time diffusion coefficient in porous media: periodic geometries, *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, pp 215-225

- SERRA J., 1982, "Image analysis and mathematical morphology", vol 1., Academic Press, London
- SIGALLA J., HERBO C., Cinétique et mécanisme de l'oxydation de l'iodure par l'oxygène dissous, *J. Chim. Phys.*, 1957, **54**, pp 733-738
- SIMON P., 2001, Communication privée
- SIMPSON J.H., CARR H.Y., Diffusion and nuclear spin relaxation in water, *The Physical Review*, 1958, Serie II, **111**, n°5, pp 1201-1202
- SKOPP J., WARRICK A.W., A two phase model for the miscible displacement of reactive solutes in soils, *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 1974, **38**, n°4, pp 545-550
- SLOOT H.J., 1991, "A non-permselective membrane reactor for catalytic gas phase reactions", Ph.D. Thesis in Chemical Engineering, University of Twente, cité par (Tuchlenski et al., 1998)
- SØRLAND G.H., HAFSKJOLD B., HERSTAD O., A stimulated-echo method for diffusion measurements in heterogeneous media using pulsed field gradients, *Journal of magnetic resonance*, 1997, **124**, pp 172-176
- SPANNE P., THOVERT J.F., JACQUIN C.J., LINDQUIST W.B., JONES K.W., ADLER P.M., Synchrotron computed microtomography of porous media: topology and transports, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **73** n°14, pp 2001-2004
- SPOKES L.J., LISS P.S., Photochemically induced redox reactions in seawater, II. Nitrogen and iodine, *Marine Chemistry*, 1996, **54**, pp 1-10
- STAPF S., PACKER K.J., GRAHAM R.G., THOVERT J-F., ADLER P.M., Spatial correlations and dispersion for fluid transport through packed glass beads studied by pulsed field-gradient NMR, *Phys. Rev. E*, 1998, **58**, n°5, pp 6206-6221
- STATES D.J., HABERKORN R.A., RUBEN D.J., A two-dimensional nuclear overhauser experiment with pure adsorption phas in four quadrants, *Journal of Magnetic Resonance*, 1982, **48**, pp 286-292
- STAUFFER D., 1984, "Introduction to percolation theory", Taylor & Francis, 124 p.
- STEJSKAL E.O., TANNER J.E., Spin diffusion measurements: spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient, *The Journal of Chemical Physics*, 1965, **42**, n°1, pp 288-292
- STILBS P., Fourier transform pulsed-gradient spin-echo studies of molecular diffusion, *Progress in NMR spectroscopy*, 1987, **19**, pp 1-45
- STRANGE J.H., RAHMAN M., SMITH E.G., Characterization of porous solids by NMR, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71** n°21, pp 3589-3591
- STUMPF C., VON GLÄSSER K., REICHENAUER G., FRICKE J., Dynamic gas flow measurements on aerogels, *Journal of non-crystalline Solids*, 1992, **145**, pp 180-184
- TAFLOVE A., 1995, "Computational electrodynamics, The finite-difference time-domain method", 600p, Artech House, ISBN 0-89006-792-9
- TANNER J.E., Use of stimulated echo in NMR diffusion studies, *The Journal of Chemical Physics*, 1970, **52**, n°5, pp 2523-2526
- TANNER J.E., Transient diffusion in a system partitioned by permeable barriers. Application to NMR measurements with a pulsed field gradient, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69**, n°4, pp 1748-1754

- TESSIER J.J., PACKER K.J., THOVERT J-F., ADLER P.M., NMR measurements and numerical simulation of fluid transport in porous solids, *AICHe Journal*, 1997, **43**, n°7, pp 1653-1661
- THOVERT J.F., SALLES J., ADLER P.M., Computerized characterisation of the geometry of real porous media: their discretisation, analysis and interpretation, *Journal of microscopy*, 1993, **170** Pt 1, pp 65-79
- TOMADAKIS M.M., SOTIRCHOS S.V., Ordinary and transition regime diffusion in random fiber structures, *AICHe Journal*, 1993, **39**, n°3, pp 397-412
- TORQUATO S., Bulk properties of two-phase disordered media. III. New bounds on the effective conductivity of dispersions of penetrable spheres, *J. Chem. Phys.*, 1986, **84** n°11, pp 6345-6359
- TORQUATO S., Random heterogeneous media: microstructure and improved bounds on effective properties, *Appl. Mech. Rev.*, 1991, **44**, n°2, pp 37-76
- TORQUATO S., "Transport properties and macrostructure of porous media", Ecole des Houche sur les Matériaux Poreux Désordonnés, 4-8 octobre 1999
- TORQUATO S., KIM I.C., CULE D., Effective conductivity, dielectric constant, and diffusion coefficient of digitized composite media via first-passage-time equations, *J. Appl. Phys.*, 1999, **85** n°3, pp 1560-1571
- TORREY H.C., Bloch equations with diffusion terms, *Phys. Rev.*, 1956, **104**, n°3, pp 563-565
- TORRO I.G., MATEO J.V.G., CATALAYUD J.M., Flow-injection biamperometric determination of nitrate (by photoreduction) and nitrite with the NO₂⁻/I⁻ reaction, *Analytica Chimica Acta*, 1998, **366**, pp 241-249
- TUCHLENSKI A., UCHYTIL P., SEIDEL-MORGENSTERN A., An experimental study of combined gas phase and surface diffusion in porous glass, *Journal of Membrane Science*, 1998, **140**, pp 165-184
- VAN DAMME H., Scale invariance and hydric behaviour of soils and clays, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1995, **320**, Série II a, pp 665-681
- VAN GENUCHTEN M.T., WIERENGA P.J., Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1976, **40**, n°4, pp 473-480
- VIDAL C., DEWEL G., BORCKMANS P., 1994, "Au delà de l'équilibre", Hermann, Paris
- VIGNOLES G.L., Modelling binary, Knudsen and transition regime diffusion inside complex porous media, *Journal de Physique IV*, 1995, **5**, pp C5-159-166
- VILLARS D.S., The photolysis of potassium nitrate, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, pp 326-337
- VILLERMAUX J., VAN SWAAIJ P.M., Modèle représentatif de la distribution des temps de séjour dans un réacteur semi-infini à dispersion axiale avec des zones stagnantes. Application à l'écoulement ruisselant dans des colonnes d'anneaux Raschig, *Chemical Engineering Science*, 1969, **24**, pp 1097-1111
- VOCKA R., 2000, "Percolation dans les milieux hétérogènes", Thèse Ecole Centrale de Paris
- VOGEL H-J., Digital unbiased estimation of the euler poincaré characteristic in different dimensions, *Acta Stereol.*, 1997, **16/2**, pp 97-104
- WEAST R.C., 1971, "Handbook of chemistry and physics", 52ème édition, The Chemical Rubber Co., Cleveland

- WEIBEL E.R., 1979, "Stereological methods. Vol 1: Practical methods for biological morphometry", Academic Press, London
- WHALAY M., LAWRENCE A.J., KORB J-P., BRYANT R.G., Magnetic cross-relaxation and chemical exchange between microporous solid and mobile liquid phases, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 1996, référence incomplète
- WHITAKER S., Diffusion and dispersion in porous media, *AIChE Journal*, May 1967, pp 420-427
- WIENER O., Die Theorie des Mischkörpers für des Feld der stationären Strömung. Erste Abhandlung: Die Mittelwertsätze für Kraft, Polarisation und Energie, *Abhandl. d.K.S. Gesselsch. d. Wissensch. Math.-Phys.*, 1912, **32**, pp 509-604
- WILLIAMS W.D., SEYMOUR E.F.W., COTTS R.M., A pulsed gradient multiple echo NMR technique for measuring diffusion in the presence of background magnetic field gradients, *Journal of magnetic resonance*, 1978, **31**, pp 271-282
- WILLIS J.R., Bounds and self-consistent estimates for the overall properties of anisotropic composites, *J. Mech. Phys. Solids*, 1977, **25**, pp 185-202
- WHITALL K.P., MACKAY A.L., Quantitative interpretation of NMR relaxation data, *Journal of Magnetic Resonance*, 1989, **8 4** pp 134-152
- WU D., CHEN A., JOHNSON C.S. Jr, An improved diffusion-ordered spectroscopy experiment incorporating bipolar-gradient pulses, *Journal of magnetic resonance, Series A*, 1995, **115**, pp 260-264
- XU K., DAIAN J-F., QUENARD D., 1997a, Multiscale structures to describe porous media. Part I: Theroretical background and invasion by fluids, *Transport in porous media*, **26**, pp 51-73
- XU K., DAIAN J-F., QUENARD D., 1997b, Multiscale structures to describe porous media. Part II: Transport properties and application to test materials, **26**, pp 319-338
- YASUDA Y., Determination of vapor diffusion coefficient in zeolite by the frequency response method, *J. Phys. Chem.*, 1982, **8 6** pp 1913-1917
- YASUDA Y., YAMAMOTO A., Zeolitic diffusivities of hydrocarbons by the frequency response method, 1984, **93**, pp 176-181
- YEONG C.L.Y., TORQUATO S., 1998a, Reconstructing random media, *Phys Rev. E*, **57**, n°1, pp 495-506
- YEONG C.L.Y., TORQUATO S., 1998b, Reconstructing random media II. Three-dimensional media form two-dimensional cuts, *Phys. Rev. E*, **58**, n°1, pp 224-233
- ZAFIRIOU O.C., TRUE M.B., Nitrate photolysis in seawater by sunlight, *Marine Chemistry*, 1979, **8**, pp 33-42
- ZIENTARA G.P., FREED J.H., Spin-echoes for diffusion in bounded, heterogeneous media: a numerical study, *J. Chem. Phys.*, 1980, **7 2** n°2, pp 1285-1292
- ZGRABLICH G., MENDIOROZ S., DAZA L., PAJARES J., MAYAGOITIA V., ROJAS F., CONNER W.C., Effect of porous structure on the determination of pore size distribution by mercury porosimetry and nitrogen sorption, *Langmuir*, 1991, **7**, pp 779-785

Table des Matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Texture des milieux poreux, Couplages géométrie-transport	
1. Réseau de pores, désordre et homogénéité	5
1.1 Qu'est ce qu'un pore ?	5
1.2 Volume élémentaire représentatif	7
1.3 Matériaux hiérarchiques et fractals	8
1.4 Homogénéité et isotropie	9
2. Décrire la géométrie d'un milieu poreux	10
2.1 Grandeurs scalaires	11
2.1.1 La porosité	11
2.1.2 La surface spécifique	11
2.1.3 courbure moyenne et courbure gaussienne	11
2.2 Connectivité et propriétés de transport élémentaires	13
2.2.1 Squelette et connectivité du réseau poreux	13
2.2.2 Tortuosité et facteur de formation	15
2.2.3 La perméabilité	18
2.2.4 De la signification physique de ces grandeurs	19
2.3 Corrélations géométriques	19
2.3.1 L'expression d'un besoin	19
2.3.2 Fonctions de corrélations à nombre fini de points	20
2.3.3 Corrélations à une infinité de points	22
2.3.4 Les distributions de cordes	23
2.4 Notions de stéréologie	27
2.5 Caractérisation expérimentale et modélisation	29
2.5.1 Principales techniques de caractérisation géométrique	29
2.5.2 Modèles de matériaux poreux	31

3. Diffusion moléculaire : approches macroscopiques	32
3.1 Transport moléculaire d'un traceur en milieu saturé	32
3.2 Préliminaires : le passage micro-macro	33
3.3 Estimer la tortuosité	36
3.4 Forme des lois de transport macroscopiques	37
3.4.1 Travaux empiriques et apports de la dispersion	37
3.4.2 Développements asymptotiques	47
3.4.3 Prise de moyennes sur volume mobile	54
3.4.4 Théorèmes d'équivalence mathématique des modèles	58
4. Autodiffusion moléculaire : approche propagateur	58
4.1 Autodiffusion en régime moléculaire	58
4.1.1 Le coefficient d'autodiffusion	58
4.1.2 Le noyau de diffusion	60
4.1.3 Le propagateur de diffusion	61
4.2 Rappels mathématiques : modes propres du Laplacien	62
4.2.1 Définitions	62
4.2.2 Modes propres en milieu de taille finie	62
4.2.3 Modes propres en milieu périodique orthorhombique	64
4.2.4 Application au calcul du noyau et du propagateur de diffusion	66
4.3 Propriétés du propagateur de diffusion en milieu isotrope	68
4.3.1 Coefficient de diffusion dépendant du temps	68
4.3.2 Expression approchée du propagateur - effets de diffraction	69
4.3.3 Loi de Porod	71
4.3.4 Calculs par modes propres en milieu périodique	72
4.3.5 Modes propres fondamentaux en milieu quelconque	73
4.3.6 Probabilité de retour à l'origine	75

Chapitre II : Analyse temporelle du propagateur de diffusion - 1ère partie

Définition d'un outil d'étude du passage micro-macro

1. Introduction	77
2. L'analyse temporelle du propagateur	78
2.1 Un théorème fondamental	78
2.2 Bases de l'analyse temporelle	80
2.2.1 Analyse temporelle en milieu désordonné	80
2.2.2 Analyse temporelle en milieu périodique	80
2.2.3 Notion d'échelle de longueur	81
2.3 Premières simplifications	82
2.3.1 Les figures de dispersion	82
2.3.2 Cas de la diffusion non-confinée	84
2.3.3 Limites microscopiques et macroscopiques en milieu poreux	84

3. Figures de dispersion en milieux périodique - aspects numériques	85
3.1 Pourquoi les matériaux périodiques ?	85
3.2 Outils numériques mis en oeuvre	86
3.2.1 Code de résolution de la loi de Fick	86
3.2.2 Calcul des modes propres	87
3.3 Obtention des figures de dispersion	90
3.3.1 Méthode	90
3.3.2 Commentaires techniques	91
4. Figures de dispersion en milieux périodiques - premières observations	92
4.1 Milieu homogène infini	92
4.2 Système de boîtes fermées	96
4.3 Systèmes périodiques de billes pleines	103
4.3.1 Maillages mis en oeuvre	103
4.3.2 Réseau cubique centré	105
4.4 Conclusion	107
5. Figures de dispersion : premières simplifications	108
5.1 Position du problème	108
5.2 Simplification de la figure de dispersion	109
5.2.1 La vitesse moyenne de diffusion	109
5.2.2 La moyenne barycentrique : une moyenne triviale	110
5.2.3 Recherche d'une autre définition de la moyenne	112
5.3 Un coefficient de diffusion qui dépend de l'échelle de longueur	116
6. Conclusion	117

Chapitre III : Analyse temporelle du propagateur de diffusion II Étude de milieux désordonnés par RMN-GCP

1. Introduction	119
2. Étude par RMN d'empilements de billes de verre	120
2.1 Granulométrie des échantillons	120
2.2 Mesure du propagateur de diffusion - 1. technique	121
2.2.1 Mise en place des échantillons	121
2.2.2 Expérience RMN de gradient de champ pulsé (RMN-GCP)	122
2.3 Mesure du propagateur de diffusion - 2. résultats	127
2.3.1 Eau distillée libre	127
2.3.2 Billes de verre - résultats	128
2.3.3 Billes de verre - interprétations 'classiques'	130
2.4 Conclusion	134

3. Retour à l'analyse temporelle du propagateur	134
3.1 Introduction - Rappels sur les milieux périodiques	134
3.2 Les temps courts	135
3.3 Les temps intermédiaires - Le coefficient $D(q)$	137
3.3.1 Rappels du chapitre II	137
3.3.2 Mesures dans les billes de verre	138
3.3.3 Réseaux périodiques	139
3.3.4 Qualité des ajustements monoexponentiels	141
3.3.5 Confrontation avec les figures de dispersion	142
3.4 Les temps longs	144
3.4.1 Une asymptote algébrique	144
3.4.2 Interprétation du régime algébrique	144
3.4.3 De l'observation du régime algébrique	147
3.4.4 Généralisation aux dimensionnalités inférieures à 3	147
3.4.5 Matériau de dimensionnalité 2 : Vérification expérimentale	149
3.4.6 Conséquences sur la partie basse des figures de dispersion	152
3.5 Échelles de longueur sondées par l'analyse temporelle	153
4. Conclusion	157

Chapitre IV : Le passage micro-macro vu à travers le coefficient de diffusion $D(q)$

1. Introduction	159
2. Partie micro de la zone de transition	160
2.1 Analogie avec $D(t)$ aux temps courts	160
2.2 Application aux systèmes de billes pleines	161
2.3 Conclusion	162
3. Partie macro de la zone de transition	162
3.1 L'exemple du réseau de carrés pleins	162
3.2 Systèmes de sphères creuses à coque poreuse	164
3.2.1 Le coefficient de diffusion $D(q)$	164
3.2.2 Une première interprétation naïve	166
3.2.3 Longueur d'onde λ_2 vs effets de diffraction	170
3.2.4 Échelle de longueur λ_3 et propriétés de transport	171
3.2.5 Conclusion	172
3.3 Généralisation de l'effet de creux	174
3.3.1 Préliminaires	174
3.3.2 Modèle à zones parallèles	174
3.3.3 Modèle de Bai et Elsworth généralisé	175
3.3.4 Approche modes propres de Bergman	176
3.4 Conclusion	181

4. Discussions - Conclusions	183
4.1 Le passage micro-macro pour le transport par diffusion	184
4.2 Le passage micro-macro pour l'autodiffusion	185
4.3 Notion de hiérarchie de rôle	188
4.4 Une cartographie du propagateur de diffusion	188

Chapitre V : Effet de creux géométrique : prospection expérimentale

1. Position du problème	195
2. Mise en oeuvre et détection du traceur	196
2.1 Composition des solutions	196
2.2 Détection par électrode spécifique	196
3. Échantillons	197
3.1 Les berlingots en inox : principe et procédé de fabrication	197
3.2 Caractérisation et mise en oeuvre	198
3.2.1 Homogénéité des lots de berlingots	198
3.2.2 Porosité des empilements de berlingots	199
3.2.3 Protocole de saturation	200
3.2.4 Adsorption des iodures	200
3.2.5 Cinétique de rétention des ions iodures dans les grains	202
3.2.6 Recyclage des échantillons	205
3.3 Conclusion	205
4. Conception du dispositif expérimental	205
4.1 Principe de l'expérience	205
4.2 Premières adaptations	206
4.3 Dégazage des solutions aqueuses	206
4.4 Problèmes de convection	207
4.4.1 Densité et dilatation thermique des solutions	207
4.4.2 Convection induite par des écarts de concentration	209
4.4.3 Réaliser les conditions initiales d'expérience en puits vertical	210
4.4.4 Convection thermique	211
4.4.5 Conclusion	213
4.5 Description du dispositif et mode opératoire	213
4.5.1 Principe	213
4.5.2 Cinétique de mise à température dans le bain thermostaté	214
4.5.3 Protocole expérimental	215

5. Résultats	217
5.1 Cadre d'interprétation des expériences	217
5.1.1 Imperfections géométriques du dispositif	217
5.1.2 Vers une modélisation unidimensionnelle	218
5.1.3 Passer outre la méconnaissance de la hauteur de l'échantillon	220
5.1.4 Conclusion	222
5.2 Diffusion à travers un empilement de billes de verre	222
5.3 Diffusion à travers les berlingots en inox	225
6. Conclusion	228
Conclusion générale	229

ANNEXES

(Les parties correspondant à des résultats de la thèse sont bordées d'un trait vertical)

Annexe I-A : Compléments du chapitre I - Aspects numériques

1. Moyens courants de caractérisation expérimentale	233
1.1 Mesure 'brute' de porosité	233
1.1.1 La pycnométrie à l'Hélium	233
1.1.2 La porosimétrie par pesée	233
1.1.3 La porosimétrie au Mercure	234
1.2 Méthodes thermodynamiques	235
1.2.1 Isothermes d'adsorption-désorption gazeuse	235
1.2.2 Thermoporométrie	239
1.3 Diffraction de rayonnement	240
1.3.1 Principes	240
1.3.2 Interprétations	241
1.4 Analyse d'image	242
1.5 L'imagerie tridimensionnelle	243
1.5.1 Les reconstructions expérimentales à partir de coupes 2D	243
1.5.2 La tomographie tridimensionnelle	244
1.5.3 La micro imagerie par résonance magnétique nucléaire	246
1.5.4 Limitations	248
1.6 Confrontation des méthodes expérimentales	248
2. Modèles de matériaux poreux	249
2.1 Les réseaux de tubes	249
2.2 Les modèles "continus"	251
2.3 Reconstruction tridimensionnelle d'un matériau réel	252
3. Propriétés stéréologiques des distributions de cordes	256
3.1. Définitions	256
3.1.1 Cordes générées à partir de l'interface	256
3.1.2 Principe d'équivalence 2D-3D	257
3.2 Équivalence des p-cordes 3D et des q-cordes 2D	257
3.3 Application aux μ -cordes et aux s-cordes 3D	259
3.3.1 μ -cordes	259
3.3.2 s-cordes 3D et construction des x-cordes 2D	260
3.3.3 Exemple d'une reconstruction 3D de verre de Vycor	261
3.4 Remarques	263

Annexe I-B : Compléments du chapitre I - Aspects transport

1. Transport dans le fluide moléculaire	265
1.1 Convection, transport par diffusion et autodiffusion	265
1.2 Autodiffusion moléculaire dans le fluide pur	267
1.2.1 Mouvement Brownien et coefficient d'autodiffusion	267
1.2.2 Décrire l'autodiffusion : noyau de diffusion et lois de Fick	269
1.3 Transport par diffusion dans les mélanges moléculaires miscibles	271
1.3.1 Le problème du choix de la vitesse de référence	271
1.3.2 Approche thermodynamique du transport diffusif	272
1.3.3 Loi de Fick généralisée	275
1.3.4 Cas des mélanges non-électrolytiques dilués	276
1.4 Remarques	277
2. Transport en milieu poreux saturé : vue d'ensemble	278
2.1 Les trois grands modes de transport moléculaire	278
2.1.1 Écoulement	278
2.1.2 Diffusion	279
2.1.3 Dispersion	282
2.2 Au delà du régime moléculaire	286
2.2.1 Confinement des fluides denses	286
2.2.2 Régimes de Knüdsen et intermédiaires	286
2.2.3 Cas extrêmes de confinement	290
3. Méthodes relatives au calcul de la tortuosité en milieu homogène	290
3.1 Estimations empiriques - lois d'Archie	290
3.2 Les estimations approchées par calcul direct	291
3.2.1 Analogies avec l'électromagnétisme statique	291
3.2.2 Estimations de Maxwell-Fricke	292
3.2.3 Développements par fonction de Green	293
3.3 Approximation du milieu effectif	295
3.3.1 Milieux continus	296
3.3.2 Approche de milieu effectif dans un calcul perturbatif	297
3.3.3 Réseaux de résistances	297
3.4 Systèmes de bornes	299
3.4.1 Exemple de mise en oeuvre du principe variationnel	299
3.4.2 Amélioration des bornes à l'aide des fonctions de Green	302
3.4.3 Formulation variationnelle de Hashin et Shtrikman	303
3.4.4 Conclusion	304
3.5 Simulation numérique	304

4. Équivalence mathématique des modèles macroscopiques de transport	306
4.1 Présentation des résultats	306
4.2 Loi de Fick à noyau mémoire	306
4.3 Modèles multi-porosité	309
4.4 Conclusion	312
5. Propriétés mathématiques du coefficient de diffusion $D(t)$	313
5.1. Échantillon de taille finie entièrement connecté	313
5.1.1 Hypothèses	313
5.1.2 Définitions	314
5.1.3 Une expression exacte du coefficient de diffusion	318
5.1.4 Décroissance et convexité du coefficient de diffusion	319
5.2 Échantillon quelconque de taille finie	320
5.3 Échantillon infini	321

Annexe II : Compléments du chapitre II

1. Résolution numérique 3D de la loi de Fick	323
1.1 Conception du code d'éléments finis temporels	323
1.1.1 Équation à résoudre	323
1.1.2 Construction du maillage et de la base d'éléments finis	325
1.1.3 Discrétisation de la loi de Fick	326
1.1.4 Stabilité numérique du code	329
1.1.5 Dispersion numérique et précision du schéma	332
1.2 Tests du code de résolution de la loi de Fick	335
1.2.1 L'expérience d'invasion de traceur	335
1.2.2 Calcul de coefficients de diffusion effectifs	336
1.2.3 Régimes transitoires	338
1.2.4 Conclusion	340
2. Calcul des figures de dispersion périodiques	340
2.1 Propriétés des ondes de Bloch : compléments	340
2.2 Algorithme de calcul des modes propres : rappel	343
2.3 Considérations d'ordre pratique et numérique	344
2.3.1 Passage du modèle exact au modèle semi-homogénéisé	344
2.3.2 Adéquation modes propres continus / modes propres discrets	345
2.3.3 Critère de convergence de la suite des $A(t+T)/A(t)$	352
2.3.4 Avantages et inconvénients des erreurs d'arrondi	352
2.4 Obtention des figures de dispersion	352
2.5 Réseau cubique simple vs Dunn et Bergman (1995)	354

Annexe III : Compléments du chapitre III

1. Principes de résonance magnétique nucléaire	357
1.1 Magnétisme nucléaire : bases physiques	357
1.1.1 Le spin : un objet quantique	357
1.1.2 Hamiltonien et équation de Schrödinger	358
1.1.3 Propriétés électromagnétiques du spin	358
1.1.4 Décrire une assemblée de spins isolés : l'opérateur densité	360
1.1.5 Résonance magnétique nucléaire	361
1.2 RMN du proton de l'eau	362
1.2.1 Un noyau particulièrement simple à étudier	362
1.2.2 Opérateur densité du spin 1/2 et analogie classique	363
1.2.3 L'équilibre thermique : la polarisation	364
1.2.4 Dynamique du spin : précession et relaxation	365
1.2.5 Dynamique du spin mobile : diffusion	367
1.2.6 Interactions avec la surface en milieu confiné	369
1.3 Aspects techniques de la RMN du proton de l'eau	371
1.3.1 La sonde RMN	371
1.3.2 Pulse radiofréquence 'dur' et transferts de cohérence	372
1.3.3 L'acquisition du signal	376
1.3.4 Le pulse de gradient	378
1.3.5 Le chemin de cohérence et sa sélection	380
2. Caractérisation 'RMN' des billes de verre	386
2.1 Teneur en éléments paramagnétiques	386
2.2 Relaxation longitudinale	388
2.2.1 Mesure de la cinétique de relaxation longitudinale de l'eau	388
2.2.2 Le modèle de Brownstein et Tarr	389
2.2.3 Temps de relaxation 'matériau' : résultats	391
2.2.4 Interprétation par le modèle de Brownstein et Tarr	392
2.3 Caractérisation expérimentale des inhomogénéités de champ	393
2.3.1 Largeur de raie des spectres 1D	393
2.3.2 Relaxation transversale apparente	395
2.3.3 Autocorrélation temporelle du signal RMN	402
2.3.4 Conclusion	406
3. Mesure RMN du propagateur de diffusion	407
3.1 Principe des mesures	407
3.2 Considérations expérimentales et choix de la séquence RMN	408
3.3 Mise en oeuvre de la séquence de Cotts (APGSTE)	413
3.4 Identification a priori des sources d'erreur	414
3.5 Adaptation de la séquence aux temps longs	420

4. Asymptote algébrique du propagateur	420
4.1 Système de dimensionnalité 1	420
4.2 Système de dimensionnalité 2	424
4.3 Système de dimensionnalité 0	425
5. Calcul de $G(q,t)$ et de $D(q)$ en milieu périodique	426
5.1 Calcul de $G(q,t)$ en milieu périodique	426
5.1.1 De l'utilité limitée des figures de dispersion	426
5.1.2 Calcul par simulation directe d'une expérience de RMN	427
5.1.3 Avantages et limites du calcul par diffusion d'ondes planes	428
5.2 Calcul du coefficient $D(q)$	429
5.2.1 Principe	429
5.2.2 Aspects numériques de la renormalisation de $D(q)$	429
5.2.3 Description 'numérique' des courbes $D(q)$ de la thèse	430

Annexe IV : Compléments du chapitre IV

1. Réseau de sphères creuses : études complémentaires	433
1.1 Courbe $D(q)$ et figures de dispersion	433
1.1.1 Vitesse moyenne de diffusion	433
1.1.2 Accord figure de dispersion - parabole macroscopique	435
1.2 Courbe $D(q)$ et propriétés de transport	437
1.2.1 Longueur d'onde λ_3 et loi de Fick homogène	437
1.2.2 En deçà de λ_3 : le modèle de Coats et Smith	439
1.2.3 Homogénéisation et échelles de temps	446
2. Effet de creux dans les modèles multi-porosité	447
2.1 Un résultat de majoration de $D(q \rightarrow 0)$	447
2.1.1 Position du problème	447
2.1.2 Structure du propagateur de diffusion aux petits q	447
2.1.3 Un résultat intuitif de majoration	449
2.1.4 Vérification empirique	450
2.2 Modèle à zones parallèles	451
2.3 Modèle de Bai et Elsworth généralisé	457

Annexe V : Compléments du chapitre V

1. Transport en milieu électrolytique	465
1.1 Définitions et rappels	465
1.2 Rôle des interactions électrostatique entre ions	466
1.3 Conséquences sur le transport des ions	468
1.4 Restaurer une loi de Fick linéaire	468
2. Mise en oeuvre et détection du traceur	470
2.1 Composition des solutions - rappels	470
2.2 Chimie de l'ion iodure	470
2.2.1 Une espèce vulnérable	470
2.2.2 Quelques remèdes	471
2.3 Détection par électrode spécifique	471
2.3.1 Principe	471
2.3.2 Calibration et reproductibilité des mesures	472
2.3.3 Sensibilité à la température	474
2.3.4 Cinétique de réponse en conditions d'expérience	475

Annexe VI : Propriétés mathématiques et simulation numérique 1D du modèle de Coats et Smith diffusif

1. Convention d'écriture des équations du modèle	477
2. Calcul théorique de la figure de dispersion	477
2.1 Modes propres de diffusion	477
2.2 Propagateur de diffusion	481
2.3 Figure de dispersion	482
3. Simulation par une méthode d'éléments finis	484
3.1 Problème traité	484
3.2 Formulation variationnelle	485
3.3 Discrétisation et choix de la base d'éléments finis	486
3.4 Stabilité numérique et choix du pas de temps	489
3.5 Quelques tests	493

Références bibliographiques	497
------------------------------------	-----

Table des matières	513
---------------------------	-----

Résumé

Ce travail a un double but :

- Observer et identifier les mécanismes physiques via lesquels, dans les matériaux poreux homogènes, les lois microscopiques du transport par diffusion induisent généralement des lois de transport effectives macroscopiques très simples, quelque soit la complexité du réseau poreux sous jacent.

- Contribuer à développer le cadre d'interprétation des expériences RMN de Gradient de Champ Pulsé (GCP) pour la mesure de l'autodiffusion dans les fluides confinés dans les systèmes poreux.

Nous étudions le cas académique de la diffusion Fickienne sans adsorption. Nous observons le transport à échelle de longueur fixée, en suivant la cinétique avec laquelle "s'affaisse" par diffusion l'amplitude $G(q,t)$ de 'profils de concentration sinusoïdaux' de vecteur d'onde q variable. Vis à vis de la RMN, cette approche revient à étudier le propagateur de diffusion $G(q,t)$ -grandeur mesurée par l'expérience- de manière non-traditionnelle, c'est à dire, à q fixé, en fonction du temps t . A q donné, 3 régimes de temps sont mis en évidence : un régime de temps courts de diffusion non confinée, un régime de temps intermédiaires renseignant sur la diffusion à l'échelle de longueur $2\pi/q$, et un régime de temps longs sensible à la 'dimensionnalité' de l'espace poral.

Nous caractérisons la cinétique d'affaissement aux temps intermédiaires par un coefficient de diffusion $D(q)$. Son étude théorique et expérimentale en fonction de q dans des systèmes périodiques et/ou désordonnés simples fait apparaître clairement trois phénomènes lors du passage micro-macro : une première interaction avec l'interface, une différenciation brutale du rôle des différents pores, puis une diffusion anormale, due à cette différenciation, susceptible de perdurer aux échelles macroscopiques, et suivie par un retour au régime 'Fickien'.

Une expérience macroscopique 'de traceur' est enfin proposée et développée pour observer ces phénomènes de diffusion anormale dans quelques systèmes modèles.

Mots clefs : Diffusion, Poreux, Propagateur de diffusion, RMN, Gradient de Champ Pulsé, Traceur ionique, Passage Micro-Macro, Homogénéisation, Éléments finis temporels, Stéréologie, Distributions de cordes, Billes de verre

Study of micro-macro transition for diffusive transport in porous media Application to NMR-PGSE experiments

The goals of this work are twofold:

- to observe and to identify, in homogeneous porous media, what are the physical mechanisms which often make microscopic laws for diffusive transport lead to simple effective laws at macroscale, regardless the complexity of the underlying porous network.

- to develop the interpretation frame of NMR-PGSE experiments for the measurement of autodiffusion in fluids confined in porous systems.

We restrict ourselves to Fickian diffusion without adsorption. Diffusion is observed at fixed length scale, by monitoring the 'relaxation' kinetic of the amplitude $G(q,t)$ of 'sine concentration profiles' with tuneable q wave vector. In the context of NMR, this approach consists in studying the time dependence of $G(q,t)$ -the so called diffusion propagator, which is directly measured in the experiment- at fixed q . This is a new way to analyse those data. For any q value, there is evidence for 3 time regimes : a short time regime, of quasi unrestricted diffusion, an intermediate time regime giving information about diffusion at length scale $2\pi/q$, and a long time regime sensitive to the 'dimensionality' of the pore space.

The relaxation kinetic at intermediate times is characterised by means of a diffusion coefficient $D(q)$. Its theoretical and experimental study versus q in both periodic and disordered systems clearly shows 3 events during the micro-macro transition : a first interaction with pore walls, a sudden differentiation of the role of the pores, and an anomalous diffusion originating from this differentiation, prone to extend to macroscale, and followed by a return to 'Fickian' regime.

Eventually, a macroscopic tracer experiment, aiming at observing this anomalous diffusion in some model systems, is proposed and developed.

Keywords : Diffusion, Porous media, Self-diffusion propagator, NMR, PGSE, Ionic tracer, Micro-Macro transition, Homogenisation, Finite Element Time Domain, Stereology, Chord length distribution, Glass beads

Discipline : Structures et Matériaux

Thèse effectuée de septembre 1997 à juillet 2001 au :
Centre de Recherches sur la Matière Divisée, UMR 6619 CNRS-Université d'Orléans
1Bis, rue de la Férollerie, 45 071 Orléans la Source, France

